

FORTSCHRITTE DER PHYSIK

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

VON FRIEDRICH MÖGLICH · RUDOLF RITSCHL · ROBERT ROMPE

BAND 1 · HEFT 6/7 · 1954

A K A D E M I E · V E R L A G · B E R L I N

I N H A L T

Seite

S. W. WONSSOWSKI: Fragen der gegenwärtigen Quanten- theorie elektronischer Leiter	239
K.-TH. WILKE: Der chemische Zustand des Aktivators im an- organischen Kristallphosphor	332
Berichtigung zu „Der gegenwärtige Stand der Theorie der Supra- leitung“ von W. L. Ginsburg	364

Fragen der gegenwärtigen Quantentheorie elektronischer Leiter¹⁾

Von S. W. WONSSOWSKI

Inhalt

§ 1 Einführung	240
§ 2 Kriterien für Metall und Isolator	242
§ 3 Klassische Theorie und Quantentheorie des „Elektronengases“	246
§ 4 Einelektronentheorie der Kristalle	250
§ 5 Allgemeine Mehrelektronentheorie der Kristalle	262
§ 6 Anwendung der Methode der zweiten Quantelung auf Probleme der Kristalltheorie	268
§ 7 Mehrelektronenmodelle des Kristalls	274
§ 8 Sonderfall der Modelle für Übergangselemente mit Wechselwirkung der äußeren und inneren Elektronen	320
§ 9 Schlußfolgerung	327

Der vorliegende Artikel stellt eine kritische Übersicht über die moderne quantenmechanische Theorie kristalliner Elektronenleiter dar. In der Übersicht ist das Schwergewicht auf die Behandlung der Kristalle nach der Mehrelektronentheorie gelegt worden, die in den Arbeiten sowjetischer Physiker (N. N. BOGOLJUBOW, S. W. TJABLIKOW, S. I. PEKAR, S. W. WONSSOWSKI u. a.) entwickelt wurde.

Gegenwärtig macht die Quantentheorie der Kristalle eine gewisse Krisis durch, da die Möglichkeiten des am meisten verbreiteten Einelektronen-Modells (des sog. Zonen- oder Bändermodells) schon ausgeschöpft sind und die weitere Anwendung dieser Theorie bei der Erklärung der realen Eigenschaften der Kristalle zu Schwierigkeiten prinzipiellen Charakters führt. Der Grund dieser Schwierigkeiten liegt in der grundlegenden, vereinfachenden Voraussetzung dieses Modells, nach der die Wechselwirkung der Elektronen im Kristall vernachlässigt wird. Wird dieser Umstand nicht berücksichtigt, so führt das notwendig zu qualitativ falschen Schlußfolgerungen der Theorie.

Die Annahme, daß die Schlußfolgerungen der Einelektronentheorie absolut richtig seien und uneingeschränkte Gültigkeit hätten, ist für die amerikanischen und englischen Physiker (SLATER, VAN VLECK, MOTT, STONER u. a.) besonders charakteristisch²⁾ und ein typisches Beispiel für die erkenntnistheoretischen Quellen der in der Wissenschaft auftretenden Entstellungen,

¹⁾ Ungekürzte Übersetzung des in Uspechi. Fiz. Nauk 48, 289, 1952 erschienenen Artikels.

²⁾ Nach Kenntnis der deutschen Redaktion teilen die genannten Autoren besonders in ihren neueren Arbeiten durchaus WONSSOWSKIS Bedenken bezüglich der Gültigkeit der Einelektronennäherung (Anm. d. deutsch. Red.).

vor denen LENIN (1934) gewarnt hat. Die sowjetische Wissenschaft muß auch auf diesem Gebiet der theoretischen Physik führend sein und Wege zur weiteren Entwicklung der in einer Entwicklungskrise stehenden Quantentheorie aufzeigen.

§ 1. Einführung

Die Schaffung einer modernen physikalischen Theorie der Kristalle ist eine der Aufgaben, welche von der Quantenmechanik vieler Mikroteilchen zu lösen ist. Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, daß die gegenseitige elektrische Beeinflussung der Kerne und Elektronen (aus denen alle kristallinen Stoffe bestehen) die wesentliche und führende Rolle bei der Bildung des kristallinen (geordneten, kondensierten) Zustandes der Materie spielt. Die anderen bekannten Typen der Wechselwirkung — magnetische Wirkungen, Kernkräfte, Wirkungen der Gravitation — spielen eine zweitrangige, untergeordnete Rolle. Die quantenmechanische Bewegungsgleichung hat für das betrachtete System (eines homöopolaren Kristalls) in der normalen Koordinatendarstellung folgende Form¹⁾:

$$(1,1) \quad i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N),$$

dabei ist der Energieoperator des Systems

$$(1,2) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{R}_i} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \Delta_{\mathbf{r}_j} + V(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n).$$

Hier sind der erste und zweite Summand jeweils die entsprechenden Operatoren der kinetischen Kern- und Elektronenenergie, während der dritte Summand den Operator der potentiellen Energie der elektrischen Wechselwirkung zwischen allen N Kernen und n Elektronen darstellt. Da verständlicherweise mathematische Schwierigkeiten auftreten, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine derartig allgemeine Gleichung genau oder auch nur näherungsweise zu lösen. Der Hauptgrund dieser Schwierigkeit liegt in der „Unordnung“ der Koordinaten der Mikroteilchen in der Funktion V der Gleichung (1,2). Es gelingt auch nicht, irgendwelche Hinweise auf die allgemeinen Eigenschaften der Lösungen der Gleichung (1,1) zu erlangen, wenn man keine vereinfachenden Annahmen über die Form der Funktion V macht. Darüberhinaus sprechen einige Autoren, wie Wlassow (1950), die Vermutung aus, daß die Quantenmechanik in ihrer derzeitigen, nicht relativistischen Form „zur Zeit weder die Vorgänge der Bildung des Kristalls noch seine periodische Struktur erklären kann“. Nach unserer Meinung ist eine derartige Schlußfolgerung zumindest übereilt. Es handelt sich darum, daß die „Kritik“ der Quantenmechanik, die zu der Schlußfolgerung kommt, daß diese nicht geeignet ist, die Existenz eines Kristalls zu erklären, nicht auf der Analyse der allgemeinen Gleichung (1,1), sondern auf der Analyse

¹⁾ Zur Vermeidung unnötiger Komplikationen wurde die zwar im deutschen Schrifttum nicht übliche, jedoch eindeutige und unmißverständliche Formelschreibweise des Originals — Vektoren fett etc. — beibehalten (Anm. d. dtsh. Red.).

der nach der Methode des „self consistent field“ erhaltenen Näherungsgleichungen begründet ist. S. W. TJABLIKOW (1949) hat gezeigt, daß man, allerdings bei vereinfachenden Annahmen, aus den Gleichungen der Quantenmechanik eine periodische Lösung vom Typ des Kristallgitters erhalten kann. Ohne Zweifel existiert vorläufig keinerlei Gesamtheorie des Kristalls. Gewöhnlich benutzt man als Näherung die Vorstellung, daß ein Kristall ein aus zwei „autonomen“ Systemen bestehendes Aggregat sei — eines Kristallgitters, in dessen Gitterpunkten die positiv geladenen Ionen¹⁾ liegen, und eines Systems, das die Elektronen des Gitters in kollektiver Form enthält (Valenzelektronen und ihnen folgende Elektronen isolierter Gasatome). Diese Aufteilung des Kristalls in zwei Bestandteile, die schon ihrem Wesen nach eine Näherung darstellt, kann im Hinblick auf die Erkenntnis der realen Eigenschaften der Materie dann von Nutzen sein, wenn man sie nicht für absolut richtig und uneingeschränkt gültig hält. Der angegebenen Näherung liegt folgende Vorstellung zugrunde. Es wird vorausgesetzt, daß die potentielle Energie V des Systems in der Gleichung (1,2) als Summe dreier Summanden dargestellt werden kann:

$$(1,3) \quad V(\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n) = V_1(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n) + V_2(\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_N) + \\ + V_3(\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n),$$

wo V_1 die potentielle Energie der Wechselwirkung der Elektronen untereinander, V_2 die potentielle Energie der Wechselwirkung der Ionen untereinander und V_3 die potentielle Energie der Wechselwirkung von Ionen und Elektronen ist. Wir setzen (1,3) in (1,2) und diese Gleichung wiederum in die Wellengleichung (1,1) ein. Darauf suchen wir eine Lösung der letzteren in Produktform:

$$(1,4) \quad \Psi = \Psi_{\text{El}}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_N) \cdot \Psi_{\text{Ion}}(\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_N),$$

wo Ψ_{El} die Wellenfunktion der Elektronen ist, welche von den als Parametern eingeführten Ionenkoordinaten abhängt und wo Ψ_{Ion} die Wellenfunktion der Ionen ist. Es ist üblich, diese Näherungslösung von (1,1) als adiabatische Lösung zu bezeichnen, da in jedem vorgegebenen Augenblick das Elektronensystem durch eine Wellenfunktion beschrieben wird, die eine raumfeste Lage der Ionen zur Voraussetzung hat. Selbstverständlich gilt eine derartige Näherung nur dann, wenn bei den im Kristall betrachteten Vorgängen die Elektronen sich auf Grund des großen Massenunterschiedes wesentlich schneller bewegen als die Ionen. Man kann leicht zeigen [vgl. etwa SEITZ (1940)], daß man mit einer Genauigkeit bis zu Gliedern der Ordnung $\frac{m}{M}$

¹⁾ Auf die Möglichkeit einer derartigen Aufteilung des Kristalls in ein Ionengitter und äußere Elektronen an Stelle der Aufteilung in ein Gitter der Kerne und die Gesamtheit aller Elektronen weisen Beobachtungen der charakteristischen Röntgenspektren fester Körper hin, welche praktisch denselben Liniencharakter haben wie die Spektren der isolierten Gasatome. Diese aus Versuchen folgende Tatsache zeigt, daß die inneren Schalen der Elektronenhülle isolierter Atome bei deren Vereinigung zu einem Kristall im wesentlichen erhalten bleiben und daß man infolgedessen von einem Ionengitter sprechen kann.

für die Teilfunktionen der Elektronen und Ionen zwei einzelne Wellengleichungen erhält. Für die Bestimmung der stationären Zustände der Elektronen gilt:

$$(1,5) \quad \hat{H}' \Psi_{\text{El}} = E_{\text{El}} (\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_N) \Psi_{\text{El}}.$$

Hier ist die Energie des Elektronensystems E_{El} eine Funktion der als Parameter eingeführten Kernkoordinaten und

$$\hat{H}' = \hat{H} + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{R}_i};$$

für die Ionen gilt:

$$(1,6) \quad -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{R}_i} \Psi_{\text{Ion}} + E_{\text{El}} (\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_N) \Psi_{\text{Ion}} = E \Psi_{\text{Ion}}.$$

Daraus geht hervor, daß die Elektronenenergie E_{El} in der Wellengleichung der Ionen als potentielle Energie auftritt, während E die Gesamtenergie des Systems ist.

Mittels der adiabatischen Näherung ist es möglich, in der Theorie der Kristalle die die Elektronen und Ionen betreffenden Aufgaben getrennt zu betrachten¹⁾. Aber man darf nicht vergessen, daß die Aufteilung des realen Kristalls in zwei Untersysteme den Charakter einer Näherung hat, und man muß in jedem konkreten Einzelfall begründen, ob es möglich ist, diese Näherung anzuwenden.

Die Wechselwirkung des Elektronensystems und des Ionensystems kann man in erster Näherung als kleine Störung betrachten. Insbesondere bei der Lösung kinetischer Aufgaben (elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit usw.) betrachtet man diese Störung als Ursache für Übergänge beider sich gegenseitig beeinflussender Systeme zwischen ihren stationären Grundzuständen (Zusammenstöße von Elektronen mit Phononen usw.).

In der vorliegenden Übersicht werden uns vor allen Dingen diejenigen Fragen interessieren, die mit den Eigenschaften des Elektronenanteils des Kristalls zusammenhängen, und erst am Schluß werden wir uns kurz mit der zweiten Seite des Kristallproblems beschäftigen (s. § 9). Bevor wir uns der allgemeinen quantenmechanischen Behandlung des Elektronensystems im Kristall zuwenden; verweilen wir noch bei der Frage der Klassifikation der verschiedenen Typen kristalliner Elektronenleiter (§ 2), sowie bei der kritischen Durchsicht der einfachsten Modelle dieser Kristalle: des Modells des „Elektronengases“ und der sog. „Zonen“-Quantentheorie (§§ 3 und 4). Darauf wird das Hauptthema des Berichts behandelt: die Mehrelektronentheorie der Kristalle (§§ 5—8).

§ 2. Kriterien für Metall und Isolator

Bei jedem Versuch, eine Theorie der Elektronenleiter aufzubauen, tritt naturgemäß die Frage auf, ob es möglich ist, eine oder mehrere physikalische Eigenschaften anzugeben, mit deren Hilfe eine eindeutige Klassifikation des betrachteten Kristalltyps möglich ist. Eine Analyse des Versuchsmaterials

¹⁾ Vgl. M. BORN, Festschrift Gött. Akad. Wiss., Math. Phys. Kl. 1, 1951, sowie Nachr. Akad. Wiss. Gött., Math. Phys. Kl. Nr. 6, 1951 (Anm. d. dtsh. Red.).

zeigt, daß ein physikalisches Kriterium existiert, welches es gestattet, die Elektronenleiter in zwei Klassen — Metalle und Halbleiter (Isolatoren) — einzuteilen. Man muß von vornherein unterstreichen, daß ein und derselbe Stoff unter verschiedenen Bedingungen (der Temperatur, des Druckes, des Zustandes des Kristallgitters usw.) sowohl ein Metall als auch ein Nichtmetall sein kann, deshalb ist es richtiger, nicht von Metall (als Stoff bestimmter chemischer Zusammensetzung), sondern vom metallischen Zustand verschiedener Stoffe zu sprechen.

Um das wesentliche physikalische Kennzeichen eines Metalls festzulegen, befassen wir uns mit den elektrischen Eigenschaften der Elektronenleiter oder, genauer gesagt, mit einer Analyse des Verhaltens der Elektronenleiter in einem konstanten äußeren elektrischen Feld. Aus Versuchen ist bekannt, daß unter den Elektronenleitern die Metalle die größte spezifische Leitfähigkeit besitzen. Aber ein einfacher Hinweis auf die Größe des Absolutwertes der elektrischen Leitfähigkeit kann noch kein klar umrissenes Kriterium für die Einteilung der Elektronenleiter in qualitativ verschiedene Gruppen sein. Zu diesem Zwecke muß man die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit dieser Stoffe im Gebiet genügend niedriger Temperaturen (in der Nähe von 0° K) betrachten. Hier kann man vollkommen klar zwei Typen verschiedener Gesetzmäßigkeit aufzeigen, und zwar: bei Stoffen, die zu den Nichtmetallen gerechnet werden, wächst der spezifische elektrische Widerstand bei Annäherung der Temperatur an 0° K , wobei er im Grenzfall $T \rightarrow 0$ beliebig groß wird. Umgekehrt stellt man an Metallen bei Temperaturen in der Nähe von 0° K immer eine starke Abnahme des elektrischen Widerstandes ρ fest¹⁾. Dabei führt eine Extrapolation der Kurve $\rho(T)$ für $T \rightarrow 0^\circ \text{ K}$ zu um so niedrigeren Werten des Widerstandes, je reiner das Metall ist. Das Verhältnis der Absolutwerte des elektrischen Widerstandes typischer Metalle bei 273° K und bei 1° K kann Werte der Größenordnung 10^6 erreichen. Diese Tatsachen gestatten es, die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei niedrigen Temperaturen als physikalisches Kriterium für ein Metall und einen Isolator zu benutzen.

Physikalisch beruht der Vorgang des Stromdurchganges durch einen Kristall darauf, daß ein Teil der im Kristall enthaltenen Elektronen (die Leitungselektronen) unter der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes in eine geordnete Bewegung in bezug auf den Gesamtkristall übergehen. Deshalb kann man das oben angegebene Kriterium folgendermaßen formulieren: bei Metallen existieren bereits bei niedrigen Temperaturen Leitungselektronen; bei Nichtmetallen fehlen diese Elektronen praktisch bei niedrigen Temperaturen; bei Erhöhung der Temperatur treten sie zwar in Erscheinung, jedoch nur in kleiner Zahl. Mit anderen Worten: ein charakteristisches Merkmal des metallischen Zustandes besteht darin, daß in diesem Zustand dem Energieminimum (0° K) des Kristalls ein Vorhandensein von Leitungselektronen entspricht, während in Halbleitern und Isolatoren im Energieminimum keine derartigen Elektronen vorhanden sind.

¹⁾ Vgl. aber neuere Messungen (z. B. CROFT, FAULKNER, HATTON und SEYMOUR, Phil. Mag. 44, 289, 1953), nach denen bei sehr tiefen Temperaturen der Widerstand einiger Metalle — u. a. Gold — wieder ansteigt (Anm. d. dtsh. Red.).

Die Gesamtheit der theoretischen und der aus Versuchen erhaltenen Angaben über feste Körper führt zu der Schlußfolgerung, daß man dieses Merkmal wirklich als das Hauptkennzeichen für Metalle ansehen kann. Deshalb sind zum Beispiel alle physikalischen Eigenschaften des Metalls in der einen oder anderen Form mit dem Vorhandensein von Leitungselektronen verbunden. Der tiefere Sinn, der in dieser Behauptung der modernen Theorie liegt, wird aus dem Folgenden klar werden.

Die Frage nach der Zahl der Leitungselektronen kann man ohne detaillierte Betrachtung der Elektronenbewegung im Kristallgitter nicht lösen. Qualitativ kann man annehmen, daß diese Zahl in Metallen im Vergleich mit der Zahl der Gitterpunkte nicht verschwindend klein ist, während bei den Isolatoren oder Halbleitern zumindest bei niedrigen Temperaturen die Zahl der Leitungselektronen klein ist. Als höchst anschauliche Illustration dieser Annahme kann die Tatsache dienen, daß die Mehrzahl der chemischen Elemente, die in festem oder flüssigem Zustand metallische Eigenschaften besitzen, zu den ersten Gruppen des periodischen Systems gehört, d. h. daß sie eine bestimmte Zahl von Valenzelektronen besitzt; gleichzeitig sind die Edelgase und Halogene ohne Ausnahme in allen Aggregatzuständen Isolatoren.

Deshalb ist es vernünftig, anzunehmen, daß gerade die äußeren (Valenz-) Elektronen die Rolle der Leitungselektronen im festen und flüssigen Zustand spielen und daß die Dichte dieser Elektronen in der Größenordnung der Zahl der Gitterpunkte im Einheitsvolumen des Kristalls liegt. Aber man muß unterstreichen, daß ein großer Wert der elektrischen Leitfähigkeit nicht ein Anzeichen für eine größere Zahl von Leitungselektronen ist. Diese Elektronen können wegen der Wechselwirkung verschiedene effektive Massen und deshalb auch verschiedene Beweglichkeit besitzen. Somit hat das ursprünglich so einfach erscheinende Problem der Zahl der Leitungselektronen einen komplizierten Charakter und erfordert zu seiner Lösung die Ausarbeitung einer erheblichen genaueren Theorie.

Um eine deutlichere Vorstellung von den Eigenschaften der Leitungselektronen zu erhalten, erinnern wir daran, welchen Einfluß ein konstantes elektrisches Feld auf die Bewegung der Elektronen in zwei einfachen Fällen, die in gewissem Sinne Grenzfälle darstellen, hat, und zwar: im Fall des freien Elektrons und im Fall des Elektrons in einem isolierten Atom.

Im Fall des freien Elektrons ruft das als kleine Störung betrachtete Feld ein kontinuierliches Anwachsen der Impulskomponente in Feldrichtung hervor. Das Elektron vergrößert unaufhörlich seine Energie im kontinuierlichen Spektrum¹⁾.

In einem isolierten Atom befindet sich das Elektron in dem starken elektrostatischen Feld des Kerns (10^7 – 10^8 V/cm), deshalb hängt der Charakter der Einwirkung eines äußeren Feldes wesentlich von dem Größenverhältnis dieses Feldes zu dem inneratomaren Feld ab. Versuche haben gezeigt, daß im Fall schwacher äußerer Felder ($\lesssim 10^7$ V/cm), die uns hier ausschließlich interessieren, in den isolierten Atomen keinerlei mit der Zeit anwachsende

¹⁾ Bei einer genauen Lösung dieses Problems kann von „Übergängen keine Rede sein“ (vgl. LANDAU-LIFSHITZ 1942).

Veränderungen vor sich gehen. Die Elektronen des Atoms bleiben in stationären Zuständen, welche sich nur wenig von den ungestörten Zuständen unterscheiden.

Man kann den physikalischen Grund einer derartigen Wirkung eines konstanten Feldes auf ein inneratomares Elektron leicht verstehen. Aus der Quantenmechanik ist bekannt, daß bei der Wechselwirkung zweier beliebiger Systeme nur solche Übergänge zu mit der Zeit anwachsenden Veränderungen führen können, bei denen die Summe der Energien beider Systeme nicht geändert wird. Ein konstantes elektrisches Feld, welches man als den Grenzfall eines veränderlichen Feldes mit der Frequenz $\omega \rightarrow 0$ betrachten kann, kann die Energie nur auf „klassischem Wege“, d. h. in unendlich kleinen Portionen ($\hbar\omega \rightarrow 0$) auf das Elektron übertragen; deshalb können unter seinem Einfluß Übergangsvorgänge nur zwischen unendlich nahen Zuständen stattfinden. Daraus geht hervor, daß die Existenz eines kontinuierlichen Energiespektrums eine notwendige Vorbedingung für das Auftreten eines Beschleunigungseffektes ist, wie er beim freien Elektron beobachtet wird. Die Atomelektronen besitzen ein diskretes Spektrum und deshalb fehlt bei ihnen der Beschleunigungseffekt. Ein im Atominnern befindliches Elektron kann nur dann am Strom teilnehmen, wenn es aus dem Atom herausgerissen wird, aber wegen der Stabilität des Atoms erfordert seine Ionisation immer die Aufwendung einer endlichen Energiemenge (die elektrostatische Energie, die das Elektron vom Feld $F_{\text{äuß.}}$ erhält und durch die es auf einer Strecke von der Größenordnung des Atomdurchmessers a_0 beschleunigt wird, ist gleich $eF_{\text{äuß.}}a_0$ und liegt bei Feldern der betrachteten Größe immer unter der Ionisationsenergie).

Um zu klären, welchem der betrachteten Fälle das Verhalten der Leitungselektronen am nächsten kommt, wenden wir uns den aus Versuchen erhaltenen Tatsachen zu. Wir betrachten einen metallischen Draht, an dessen Enden ein konstanter Potentialunterschied aufrechterhalten wird. Wir bringen den Draht in einen Thermostaten, damit seine Temperatur trotz der Abgabe von Joulescher Wärme die ganze Zeit konstant bleibt. Unter diesen Bedingungen ändert sich der Zustand des Drahtes zeitlich nicht (wenn irgendwelche Veränderungen auftreten, dann tragen diese momentanen Charakter und werden deshalb bei makroskopischer Betrachtungsweise nicht entdeckt), d. h. der Draht befindet sich, im ganzen gesehen, in einem stationären Zustand. Dabei fließt jedoch durch ihn ein Strom, der schon bei einem beliebig schwachen Feld auftritt und der im gesamten Bereich der Anwendbarkeit des Ohmschen Gesetzes linear vom Feld abhängt. Somit liegt das Verhalten der Leitungselektronen in bezug auf die beschleunigende Wirkung des Feldes irgendwo in der Mitte zwischen den Eigenschaften der freien Elektronen und der inneratomaren Elektronen. Bei $F_{\text{äuß.}} = 0$ entspricht dem stationären Zustande des Drahtes der Strom 0. Folglich unterscheiden sich die Leitungselektronen von den Elektronen eines Kathodenstrahls im Vakuum dadurch, daß sie sich auch nach der Abschaltung des Feldes in einem stationären Zustand befinden, und daß sie nicht unbegrenzt beschleunigt werden.

Somit kann man zu der Schlußfolgerung kommen, daß im Metall in unmittelbarer Nähe des niedrigsten Energiezustandes der Leitungselektronen, in dem kein Strom fließt, andere mögliche

Zustände existieren, in denen ein von Null verschiedener Strom fließt. Es genügt, an das Metall ein unendlich schwaches äußeres Feld anzulegen, damit es in einen dieser „Stromzustände“ übergeht. Daraus folgt sofort, daß ein Leitungselektron auch beim Fehlen eines äußeren Feldes nicht an den Ort irgendeines Gitterpunktes des Kristalles gebunden sein kann, da sonst ein schwaches Feld nicht imstande sein würde, es zur Teilnahme an dem durch das Metall fließenden Strom zu bewegen.

Aus einer einfachen Analyse von Versuchsdaten kann man keine konkreteren Aussagen über die Eigenschaften der Leitungselektronen erhalten. Bevor wir zu einer Darlegung der strengen Quantentheorie der Elektronenleiter übergehen, wollen wir an die früheren Etappen in der Entwicklung der Theorie der Metalle erinnern. Dieser historische Exkurs wird uns helfen, den Inhalt der modernen Theorie leichter zu verstehen.

§ 3. Klassische Theorie und Quantentheorie des „Elektronengases“

a) Klassische Theorie. Die einfachste Erklärung der mit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle verbundenen Erscheinungen kann man erhalten, wenn man den Begriff des sogenannten Elektronengases einführt. Dieser Begriff spielte bei der Entwicklung der Atomtheorie der Elektronenleiter eine große Rolle und einige der mit seiner Hilfe erhaltenen Schlußfolgerungen haben in bestimmter Form bis zum heutigen Tage ihre Bedeutung bewahrt. Wir werden insbesondere bei diesen Schlußfolgerungen verweilen und alles, was nur von historischem Interesse ist, fortlassen.

Wenn wir zu dem am Ende von § 2 betrachteten Beispiel zurückkehren und uns daran erinnern, daß die Joulesche Wärme gleichmäßig im ganzen Drahtvolumen entwickelt wird, dann wird klar, daß die Leitungselektronen des Metalls die im Feld angesammelte Energie nicht am Ende des Wirkungsintervalls des beschleunigenden Feldes abgeben, wie z. B. die freien Elektronen an der Antikathode eines Entladungsrohres, sondern in kleineren Intervallen. Deshalb kann man sagen, daß die Leitungselektronen sogar in einem unendlich langen Draht eine endliche Zusatzenergie bekommen. Die klassische Elektronentheorie erklärt das damit, daß jedes Leitungselektron die meiste Zeit in seinem Verhalten (bezüglich der Beschleunigung im Feld) dem freien Elektron vollkommen ähnlich ist, d. h. seine Beschleunigung¹⁾ wächst linear mit dem Feld. Die Übertragungsprozesse der im Feld angesammelten Energie auf das Kristallgitter stellen einzelne, verhältnismäßig kurzzeitige Vorgänge dar. Mit anderen Worten: der endliche Wert der Leitfähigkeit von Metallen wird damit erklärt, daß den Leitungselektronen eine mittlere freie Flugzeit $\bar{\tau}$ zugeschrieben wird, die derjenigen analog ist, die die Moleküle normaler Gase haben. Diese Annahme gibt die Möglichkeit, zur Untersuchung des Verhaltens der Leitungselektronen den ganzen Apparat der kinetischen Gastheorie zu verwenden. Es ist klar, daß beim Fehlen eines äußeren Feldes im stationären Zustand der Leitungselektronen auf Grund der ungeordneten Wärmebewegung kein resultierender Strom zustande kommen kann. Aber in unmittelbarer Nähe dieses Zustandes befinden sich

¹⁾ Im Originaltext irrtümlich „Geschwindigkeit“ (Anm. d. Übers.).

stromführende Zustände, die beim Vorhandensein eines äußeren Feldes realisiert werden.

Hier sind zwei wesentliche Voraussetzungen eingeführt worden. Erstens wird angenommen, daß man beim Stromdurchgang durch ein Metall das Verhalten jedes Leitungselektrons einzeln betrachten kann. In Wirklichkeit stehen die Elektronen jedoch in starker Wechselwirkung miteinander, sowie mit den Ionen des Kristallgitters. Deshalb ist eine derartige individuelle Betrachtungsweise der Elektronen streng genommen nicht zulässig. Es ist notwendig, die Gesamtheit aller sich gegenseitig beeinflussenden Elektronen zu betrachten. Zweitens wird angenommen, daß die Zusammenstöße der Leitungselektronen mit den Ionen des Gitters kurzzeitig sind, d. h., daß die Stoßzeit wesentlich kleiner ist als die freie Flugzeit ($t_{\text{stoß}} \ll \bar{\tau}$).

Wie sich zeigen wird, sind diese vereinfachenden, aber sehr naheliegenden Voraussetzungen in gewissem Sinne auch in der strengen Theorie enthalten. Dieser Umstand ermöglichte es auch bislang, zur ersten Orientierung in der Theorie der Metalle das Elektronengasmodell zu benutzen.

Das Elektronengasmodell gibt ferner die Möglichkeit, eine quantitative Abschätzung derjenigen Eigenschaften der Leitungselektronen zu erhalten, in denen diese sich von den Elektronen isolierter Atome unterscheiden. Eine derartige Größe ist vor allen Dingen die mittlere freie Flugzeit. Zu ihrer Abschätzung erinnern wir an die Formel, welche die klassische Theorie des Elektronengases für die spezifische Leitfähigkeit σ eines Metalles liefert:

$$(3,1) \quad \sigma = \frac{n e^2}{2 m} \bar{\tau},$$

n ist die Dichte der Leitungselektronen.

Man bemerkt, daß sich aus der Formel (3,1) ein linearer Zusammenhang zwischen Feld und Stromdichte ergibt; dies war die erste theoretische Ableitung des Ohmschen Gesetzes. Außerdem erhält man, wenn man das Joulesche Gesetz für die im Einheitsvolumen des stromdurchflossenen Leiters auftretende Wärmemenge ableitet, für σ denselben Ausdruck wie in (3,1). Schon diese eine Übereinstimmung weist darauf hin, daß das angegebene Modell, ungeachtet der offensichtlichen Vereinfachungen, einige Eigenschaften realer Metalle zum Ausdruck bringt.

Um aus dem Ausdruck (3,1) eine Abschätzung von τ zu erhalten, ist es notwendig, einige Annahmen über die Dichte der Leitungselektronen und ihre Masse zu machen. Ohne uns vorläufig mit einer tiefgehenderen Analyse abzugeben, nehmen wir an, daß die Zahl n die Größenordnung der Zahl der Gitterpunkte im cm^3 hat, d. h. $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, und m gleich der Masse des freien Elektrons $\sim 10^{-27} \text{ g}$ ist (e ist die Elementarladung des Elektrons gleich $4,8 \cdot 10^{-10}$ CGSE); dann erhalten wir z. B. für reines Gold bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte für die Zeit τ :

T (°K)	273,2	90,1	20,4	11,1	4,2
$\bar{\tau}$ (sek)	$5,9 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-9}$

Zahlen dieser Größenordnung erhält man auch für andere Metalle. Um eine Vorstellung zu bekommen, auf welche Weise sich die hier betrachteten Eigenschaften der Leitungselektronen beim Übergang aus dem gasförmigen Zu-

stand in den kristallinen Zustand ändern, vergleichen wir die Werte von $\bar{\tau}$ mit der mittleren Dauer einer den atomaren Eigenfrequenzen isolierter Atomsysteme entsprechenden Periode. Diese Periode beträgt etwa 10^{-15} sek. Aus der angegebenen Tabelle ist zu ersehen, daß die beschleunigende Wirkung des Feldes auf ein Elektron im Metall in Zeiten ganz anderer Größenordnung stattfindet. Sogar bei Zimmertemperatur ist $\bar{\tau}$ fast hundertmal größer als 10^{-15} sek. Bei niedrigen Temperaturen ist $\bar{\tau}$ um den Faktor 10^6 länger als eine Atomperiode. Dieser große Wert für die freie Flugzeit ist auch ein konkreter Ausdruck der Tatsache, daß die Leitungselektronen zum Unterschied von den Atomelektronen nicht an bestimmte Gitterpunkte örtlich gebunden sind.

Interessant ist die Feststellung, daß diese fundamentale Schlußfolgerung über die „Freiheit“ der Leitungselektronen im Rahmen des klassischen Modells eine Schwierigkeit darstellte. Vom Standpunkt der groben klassischen Vorstellungen wäre es natürlich anzunehmen, daß die freie Weglänge des Elektrons im Gitter (man kann diese durch einfache Multiplikation der freien Flugzeit mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit der Elektronen erhalten) von der Größenordnung der Gitterkonstanten sei. Die oben angegebenen Abschätzungen geben für die mittlere Weglänge Werte, die bei Zimmertemperatur um das Hundertfache größer sind als die Gitterkonstante und bei niedrigen Temperaturen erhält man sogar makroskopische Werte (10^{-2} cm).

Die klassische Theorie des Elektronengases führte noch zu anderen Schwierigkeiten. Erklärte sie auch die Regel von WIEDEMANN-FRANZ in befriedigender Weise, so war sie, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, nicht imstande, die Temperaturabhängigkeit der kinetischen Koeffizienten (elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit) richtig anzugeben; der krassste Widerspruch zum Experiment lag in der bekannten „Katastrophe“ der spezifischen Wärme. Diese Schwierigkeiten wiesen auf prinzipielle Unzulänglichkeiten des Modells hin und zeigten, daß es nicht als geeignete Grundlage für quantitative Berechnungen brauchbar ist.

b) Quantentheorie. Die „Katastrophe“ der spezifischen Wärme zerstörte das Vertrauen in die Vorstellung vom „Gas“ der Leitungselektronen und zu der klassischen Elektronentheorie der Metalle im allgemeinen. Der Beginn einer Lösung dieser Schwierigkeit war die bekannte Theorie der „wandernden“ Elektronen von J. I. FRENKEL (1924). Bei der Annäherung der Atome während des Kondensationsvorganges werden die mittleren Abstände zwischen den Kernen von gleicher oder sogar von kleinerer Größenordnung, als dem Durchmesser der „Bahnen“ der Valenzelektronen entspricht. Deshalb können im Kristall derartige Elektronen nicht fest an einen Kern gebunden bleiben. Es tritt eine große Wahrscheinlichkeit dafür auf, daß das Elektron von einem Gitterpunkt zu einem anderen übergehen kann. Somit verwandeln sich nach FRENKEL alle Valenzelektronen bei der Kondensation von Metaldampf selbständig in „wandernde“ Elektronen, die er auch mit den Leitungselektronen identifiziert. Das „wandernde“ Leitungselektron wird zum Attribut des Gesamtkristalls. FRENKEL zeigte auf der Grundlage des Virialtheorems, daß die Geschwindigkeit dieser wandernden Elektronen von der Größenordnung der Geschwindigkeit der Valenzelektronen auf den Bahnen isolierter

Atome, d. h. $\sim 10^8$ cm/sek, sein muß. Es gelang FRENKEL weiter, alle positiven Ergebnisse des Elektronengasmodells (Ausdrücke für die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz u. a.) auch in seinem Modell abzuleiten. Der wichtigste Fortschritt der Theorie der wandernden Elektronen gegenüber der klassischen Theorie des Elektronengases war jedoch, daß die Schwierigkeiten mit der spezifischen Wärme durch sie behoben wurden. Die wandernden Elektronen nehmen an der Wärmebewegung nicht aktiv teil und deshalb haben sie keinen merkbaren Einfluß auf die spezifische Wärme des Kristalls (zumindest bei nicht sehr hohen Temperaturen, solange der „Ionisationseffekt“ fehlt). Weiter stellte dieses Modell eine direkte Verbindung zwischen den Leitungselektronen und dem Quantenaufbau des Atoms her, allerdings im Rahmen der älteren Quantentheorie.

Ein Mangel der Theorie der wandernden Elektronen war es, daß sie keine quantitative Erklärung für den großen Wert der mittleren freien Flugzeit bei niedrigen Temperaturen geben konnte, da sie die Quantennatur der Elektronen nicht berücksichtigte. Ferner konnte sie nicht erklären, warum die einen Kristalle Metalle sind und die anderen Isolatoren.

Die weitere Entwicklung der Theorie erfolgte auf zwei Wegen. Vor allen Dingen wurde beachtet, daß die Elektronen sich nicht der klassischen, sondern der Quantenstatistik von FERMI-DIRAC unterordnen. Auf dieser Grundlage entwickelte SOMMERFELD (1928) die Quantentheorie des Elektronengases. Diese Theorie bewahrte alle positiven Ergebnisse des klassischen Modells, beseitigte aber gleichzeitig die bei der spezifischen Wärme aufgetretene Schwierigkeit. Die starke Entartung des dichten Gases der Leitungselektronen führt dazu, daß der Anteil der thermisch aktiven Elektronen durch das Verhältnis T/θ bestimmt wird, wo θ die Entartungstemperatur (in der Größenordnung von 10^4 — 10^5 °K) ist. Infolgedessen nehmen bei Zimmertemperatur nur ungefähr 1% der Leitungselektronen an der Wärmebewegung teil. Deshalb ist der Anteil des Elektronengases an der spezifischen Wärme im Vergleich zum Anteil der Gitterschwingungen klein.

Auch das Quantenmodell des Elektronengases besitzt eine Reihe von Unzulänglichkeiten, und zwar: es gibt die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit nicht richtig wieder, es erklärt nicht das anomale Vorzeichen der Hall-Konstanten bei fast der Hälfte der Metalle, sowie die Größe der elektrischen Widerstandsänderung im magnetischen Feld usw. Aber der schwächste Punkt dieses Modells ist der, daß es die „Freiheit“ der Leitungselektronen, d. h. den ungeheuer großen Wert der mittleren freien Flugzeit, nicht erklärt, sondern postuliert. Bei einer Analyse dieser Erscheinung kann man entweder auf Versuche, eine physikalische Erklärung der großen freien Flugzeit zu geben, verzichten und unwidersprochen die Hypothese des freien Elektrons annehmen, oder man kann auf dem von FRENKEL in seinem Modell der wandernden Elektronen vorgezeichneten Wege sich einer folgerichtigen quantenmechanischen Untersuchung der Elektronenbewegung im Kristallgitter zuwenden. Dabei kann man Antwort auf die Frage erhalten, warum ein Leitungselektron ungeachtet der starken Wechselwirkung zwischen Elektron und Kristallgitter eine erhebliche Freiheit besitzt und nicht an jedem Gitterpunkt Zusammenstöße durchmacht. Zu dieser Betrachtung gehen wir jetzt über.

§ 4. Einelektronentheorie der Kristalle

FRENKEL (1927) hat als erster bemerkt, daß man die spezifischen Eigenschaften der Elektronen im Kristallgitter und insbesondere den anomal großen Wert der mittleren freien Flugzeit unter Benutzung der Vorstellung von der Wellennatur des Elektrons erklären kann. Es gelang ihm zu zeigen, daß man eine gute qualitative Vorstellung vom Charakter der Elektronenbewegung im Kristall sogar dann erhalten kann, wenn man die Berechnung nicht mit Hilfe der konsequenten, quantenmechanischen Theorie durchführt, sondern das offensichtlich quasiklassische Wellenbild der Elektronenbewegung benutzt. FRENKEL wies ferner darauf hin, daß ein ideales Kristallgitter mit periodischem Potential für Elektronenwellen „durchsichtig“ ist. Nur eine Störung der richtigen Periodizität des Gitters (Einschließungen, Gitterstörungen, Wärmeschwingungen usw.) können zu einer Streuung der Elektronenwellen führen (in der Sprache der Korpuskulartheorie: Zusammenstöße). Eine quantitative Rechnung hat gezeigt, daß die freie Weglänge, die in dem vorliegenden Falle durch den effektiven Streuquerschnitt der Elektronenwelle an den Wärmeschwingungen bestimmt wird, bei Zimmertemperatur einen Wert hat, der in der Größenordnung von einigen hundert Atomabständen liegt. Somit wurde in der Arbeit von FRENKEL erstmalig eine prinzipiell richtige Erklärung des großen Betrages der freien Flugzeit der Leitungselektronen in Kristallen gegeben.

Es blieben jedoch in der Theorie viele ungelöste Fragen bestehen, so z. B. das Problem des Unterschiedes zwischen einem Metall und einem Isolator usw.; um auf diese eine Antwort zu finden, war es nötig, zu genaueren Methoden der Quantenmechanik überzugehen.

In § 1 wurde eine Näherungsmethode zur Behandlung der Elektronenvorgänge in Kristallen angegeben (adiabatische Näherung). Die Elektronen-Wellenfunktion Ψ_{El} soll aus Gleichung (1,5) bestimmt werden. Der Energieoperator \hat{H} hat in ausführlicher Schreibweise die Form¹⁾

$$(4,1) \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \Delta_{\mathbf{r}_j} + \sum_{i,j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} V(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'});$$

hier stellt das zweite Glied die Wechselwirkung aller n Elektronen mit allen Ionen und das dritte Glied die Wechselwirkung der Elektronen untereinander dar. Dieses letzte Glied des Operators \hat{H} bringt eine erhebliche Komplikation bei der Lösung der Gleichung (1,5) mit sich. Sie rührt daher, daß der Operator der Wechselwirkung keine Möglichkeit gibt, die Variablen in der Gleichung zu separieren, wodurch das Auffinden einer Lösung außerordentlich erschwert ist.

Deshalb ist es ganz natürlich, daß man bestrebt ist, den Ausdruck des Wechselwirkungsoperators so umzuformen, daß eine Trennung der Variablen möglich wird. Als einfachste Methode erscheint eine Ersetzung des Operators der Elektronenwechselwirkung $\frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} V(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'})$ durch eine Summe von „Einteilchenoperatoren“ $\sum_j V'(\mathbf{r}_j)$. Physikalisch bedeutet diese Umformung, daß die Wechselwirkung jedes einzelnen Elektrons mit allen übrigen durch die Wirkung

¹⁾ In (1,5) mit \hat{H}' bezeichnet (Anm. d. dtsh. Red.).

eines stationären Potentialfeldes ersetzt wird, welches eine Art Mittelung der tatsächlich im System der sich bewegenden Elektronen vorhandenen gegenseitigen Beeinflussung darstellt. Bei genauer Durchführung dieses Programms wird das lineare Mehrelektronenproblem, welches durch Gleichung (1,5) beschrieben wird, auf die Lösung einer nichtlinearen Integrodifferentialgleichung zurückgeführt. Diese Gleichung zu lösen, ist genau so schwierig wie die Lösung der Gleichung (1,5) selbst. PEKAR (1948) hat bemerkt, daß man außerdem dabei einen Teil der Lösungen des genauen Mehrelektronenproblems verlieren kann. Zur Vereinfachung des Problems benutzt man bei der Lösung Näherungsmethoden. Die genaueste dieser Methoden ist die Methode des „self consistent field“ von FOCK (1947), welche bei der Untersuchung der Quantenzustände von Mehrelektronensystemen mit Erfolg benutzt wird. Im Fall der Kristalle kann man jedoch die Anwendung dieser Methode kaum als brauchbar ansehen, da ihre Realisierung sehr große Vereinfachungen erfordert, die nicht einmal die qualitative Richtigkeit der Ergebnisse garantieren. Deshalb ist es angemessener, von der Berücksichtigung des Operators der Elektronenwechselwirkung abzusehen und die Bewegung der Elektronen allein in dem periodischen Potentialfeld eines kristallinen Ionengitters zu betrachten. Im Ergebnis dieser Vereinfachung zerfällt Gleichung (1,5) in einzelne Ein-elektronengleichungen, welche folgende Form haben:

$$(4,2) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + \sum_i G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right] \psi_E(\mathbf{r}) = E_{\text{EI}} \psi_E(\mathbf{r}).$$

Die Lösung dieser Gleichung wird von der konkreten Form des Potentials $G(\mathbf{r}) = \sum_i G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ abhängen. Man kann jedoch eine Reihe sehr allgemeiner

Aussagen über den Charakter der Elektronenbewegung im Kristall machen, ohne, außer der Eigenschaft der Periodizität, irgendwelche Annahmen über die Form des Potentials $G(\mathbf{r})$ zu machen. Wenn man ein unendliches, ideales Gitter mit den Basisvektoren $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ betrachtet, dann besitzt das Potential $G(\mathbf{r})$ als Haupteigenschaft der Periodizität Translationsinvarianz

$$(4,3) \quad G(\mathbf{r} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) = G(\mathbf{r}),$$

wo

$$(4,4) \quad l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_l$$

ein ganzzahliger Vektor des Gitters ist (l_1, l_2, l_3 beliebige ganze Zahlen). Der Energieoperator im linken Teil von (4,2) ist ebenfalls bezüglich dieser Translationen invariant. Auf Grund der Bedingung (4,3) kann man die Funktion $G(\mathbf{r})$ in eine Reihe entwickeln

$$(4,5) \quad G(\mathbf{r}) = \sum_{m_1, m_2, m_3} G_{\mathbf{m}} e^{i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}},$$

wobei

$$(4,6) \quad \mathbf{m} = 2\pi (\mathbf{m}_1 \mathbf{b}_1 + \mathbf{m}_2 \mathbf{b}_2 + \mathbf{m}_3 \mathbf{b}_3)$$

¹⁾ Ausführlich ist dies dargestellt bei SOMMERFELD und BETHE, Handb. d. Phys. XXIV/2, 1933, Ziff. 8. Man beachte, daß hier die Komponenten von ξ sich auf die Vektoren des reziproken Gitters beziehen (4,10), während dort von (8,16) ab orthogonale Kristallachsen eingeführt werden und die Komponenten k_x, k_y, k_z sich auf Einheitsvektoren beziehen (Anm. d. dtsh. Red.).

ist. $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ sind die Basisvektoren des reziproken Gitters und m_1, m_2, m_3 ganze Zahlen.

Wenn man sich gleich auf die Betrachtung der Eigen-Lösungen beschränkt, so kann man leicht zeigen, daß sie die Form ebener Wellen haben, die im Rhythmus des Gitters moduliert sind. Es möge $\psi(\mathbf{r})$ eine der Eigen-Lösungen der Gleichung (4,2) sein, die man in folgender Form darstellen kann:

$$(4,7) \quad \psi(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_3,$$

wo der Vektor \mathbf{k} die Form

$$(4,8) \quad \mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 \text{ mit } k_i = \mathbf{k} \mathbf{a}_i$$

hat. Auf Grund von (4,2) und (4,5) läßt sich die Wellengleichung in der \mathbf{k} -Darstellung folgendermaßen schreiben:

$$(4,9) \quad \left(E - \frac{\hbar^2}{2m} k^2\right) a(\mathbf{k}) = \sum_{m_1 m_2 m_3} G_{\mathbf{m}} a(\mathbf{k} - \mathbf{m}).$$

Wie aus (4,9) hervorgeht, würde, wenn $G_{\mathbf{m}} = 0$ wäre, d. h. wenn das Elektron frei wäre, diese Gleichung durch $a(\mathbf{k}) = 0$ für alle \mathbf{k} , ausgenommen einen einzigen Wert von \mathbf{k} , befriedigt werden. Mit anderen Worten: die Lösung hätte dann die Form einer ebenen monochromatischen Welle. Im Falle $G_{\mathbf{m}} \neq 0$ sind aber die Größen $a(\mathbf{k})$ für verschiedene \mathbf{k} untereinander gekoppelt und man kann nicht jede von ihnen unabhängig von den anderen bestimmen. Aus (4,9) sieht man jedoch, daß wegen der Periodizität des Gitters nur die $a(\mathbf{k})$ miteinander gekoppelt sind, welche Werten von \mathbf{k} entsprechen, die sich um einen Vektor des reziproken Gitters \mathbf{m} voneinander unterscheiden. Deshalb hat unsere Lösung (4,7) die Form einer Reihe und nicht die eines Integrals. ξ möge irgendeiner der Vektoren \mathbf{k} sein

$$(4,10) \quad \xi = \xi_1 \mathbf{b}_1 + \xi_2 \mathbf{b}_2 + \xi_3 \mathbf{b}_3,$$

dessen Komponenten durch folgende Ungleichungen beschränkt sind:

$$(4,11) \quad -\pi \leq \xi_i < \pi; \xi_i = \xi \cdot \mathbf{a}_i \quad (i = 1, 2, 3).$$

Dann hat ein beliebiger Vektor \mathbf{k} die Form $\mathbf{k} = \xi + \mathbf{m}$. Durchläuft ξ alle Werte entsprechend (4,11) und \mathbf{m} alle ganzen Zahlen, so durchlaufen die Komponenten von \mathbf{k} alle Werte von $-\infty$ bis $+\infty$. Wir suchen die Lösungen von (4,9) in der Form

$$(4,12) \quad a(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} \alpha_{\mathbf{m}} \delta[\mathbf{k} - (\xi + \mathbf{m})],$$

wo m_1, m_2, m_3 ganze Zahlen einschließlich der Null sind und ξ ein bestimmter Vektor des oben angegebenen Typs ist. Setzen wir (4,12) in (4,7) ein, so erhalten wir die gesuchte Wellenfunktion des Elektrons in Form einer Reihe

$$(4,13) \quad \psi(\mathbf{r}) = e^{i\xi\mathbf{r}} \sum_{m_1 m_2 m_3} \alpha_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{m}\mathbf{r}}.$$

Die Koeffizienten α_m genügen den Gleichungen (s. 4,9):

$$(4,14) \quad \left[E - \frac{\hbar^2}{2m} (\xi + m)^2 \right] \alpha_m = \sum_{m', m'_2, m'_3} G_{m'} \alpha_{m-m'}.$$

Diese Gleichungen besitzen zweifellos Lösungen, da die aus ihren Koeffizienten gebildete Determinante wegen $G_m = G_m^*$ hermitisch ist. Somit finden wir das Energiespektrum des Elektrons und die Wellenfunktion (4,13), wenn wir die Determinante des Systems (4,14) gleich Null setzen. Führen wir die Bezeichnung

$$\sum_{m_1, m_2, m_3} \alpha_m e^{i m r} = u(r)$$

ein, dann erhalten wir an Stelle von (4,13) den Ausdruck

$$(4,15) \quad \psi(r) = e^{i \xi r} u(r),$$

in dem die Funktion $u(r)$ die Periodizität des Gitters besitzt. Aus dieser Form der Wellenfunktion ziehen wir den wichtigen Schluß, daß das Elektron im kristallinen Ionengitter wegen der Translationsinvarianz nicht an irgendeinen bestimmten Gitterpunkt örtlich gebunden, sondern mit gleicher Wahrscheinlichkeit allen Gitterpunkten zugeordnet ist. Diese Vorstellung von der eigentümlichen „Freiheit“ des Elektrons im periodischen Feld des Gitters und dessen „Durchsichtigkeit“ für Elektronenwellen ist das Neue, das die Quantenmechanik zu der Kristalltheorie beigetragen hat.

Aus den Gleichungen (4,14) folgt, daß zu jedem vorgegebenen ξ unendlich viele Gleichungen gehören (entsprechend den unendlich vielen Auswahlmöglichkeiten der Gittervektoren m) und folglich gibt es für jedes ξ unendlich viele Lösungen. Die Vorgabe der Komponenten ξ_1, ξ_2, ξ_3 ist also für die eindeutige Bestimmung des Elektronenzustandes nicht ausreichend. Legt man einen bestimmten Vektor ξ fest, so erhält man ein Spektrum diskreter Energien E_ζ , wo der Index ζ die Nummer der Zone bezeichnet. Durchläuft ξ alle möglichen, durch die Ungleichung (4,11) beschränkten Werte, so erhält man für jede Zone die Energie E sowie die Wellenfunktionen $\psi(\xi, r)$, als stetige Funktion des Vektors ξ . Beim Übergang von einer Zone zur nächsten macht die Energie einen Sprung. Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß das Energiespektrum eines Elektrons im Kristall Bänderstruktur aufweist. Jeder stationäre Zustand des Elektrons im Kristallgitter kann durch Vorgabe des Quasiimpulsvektors ξ und der Zonennummer ζ eindeutig gekennzeichnet werden. Der Ausdruck Quasiimpuls¹⁾ ist als Analogon zum Impuls des freien Elektrons eingeführt worden, aber es ist darauf hinzuweisen, daß der Impuls des Elektrons im Gitter natürlich nicht mit dem Vektor ξ identifiziert werden darf (s. unten). Bei der Berechnung der Zahl der Zustände in einer Zone muß man die Endlichkeit der Kristallabmessungen berücksichtigen.

Die oben angeführte Methode des Zonenaufbaus ist nicht die einzige: häufig verwendet wird die Methode von BRILLOUIN (1931). Sie unterscheidet

¹⁾ In der deutschsprachigen Literatur als „reduzierter Ausbreitungsvektor“ bekannt. Wir behalten im folgenden die kürzere und prägnante Bezeichnung „Quasiimpuls“ bei (Anm. d. dtsh. Red.).

sich von der oben angegebenen nur durch die Ordnung der Zustandsnumerierung in einer Zone. In Verbindung damit muß man folgendes betonen. In der Literatur wird oft nicht die Gesamtheit der Zustände, d. h. der Wellenfunktionen als Zone bezeichnet, sondern die Gesamtheit der diesen Zuständen entsprechenden Energieniveaus. Dabei trifft man dann auf den Ausdruck „Überlappung von Zonen“ an Stelle von „Überlappung der Energiebänder verschiedener Zonen“ usw. Dieser Gebrauch des Wortes „Zone“ kann dazu führen, daß der Begriff Zone selbst in gewisser Weise verschwommen wird. Tatsächlich kann jedoch eine Klassifizierung der Zustände nach Zonen stets vollkommen genau und eindeutig durchgeführt werden. Das liegt daran, daß die Einteilung der Elektronenzustände im Kristall in Zonen nicht einfach eine mathematische Annahme ist, sondern wirklich Eigenschaften des Elektrons im Kristall wiedergibt. Es zeigt sich, daß die unter dem Einfluß äußerer Felder vor sich gehenden Übergänge der Elektronen aus einem Zustand in einen anderen vollkommen verschiedenen Gesetzen unterliegen, je nachdem, ob Anfangs- und Endzustand zu ein und derselben Zone oder zu verschiedenen Zonen gehören, wobei dieser Unterschied unabhängig davon erhalten bleibt, ob sich die den verschiedenen Zonen entsprechenden Energiebänder überlappen oder nicht. Eben deshalb muß man sich immer vor Augen halten, daß die Gesamtheit der Elektronenzustände im Gitter in Zonen unterteilt ist.

Ohne irgendwelche Annahmen über die konkrete Form des periodischen Gitterpotentials (4,5) zu machen, kann man den Mittelwert der Elektronengeschwindigkeit im stationären Zustand (ξ, ζ) berechnen¹⁾. Wie bekannt, ist diese Größe gleich

$$(4,16) \quad \bar{v}_{\xi, \zeta} = \frac{1}{\hbar} V_{\xi} E(\xi, \zeta).$$

Die Formel (4,16) stellt die Verallgemeinerung der bekannten Beziehung von DE BROGLIE auf den Fall eines Elektrons dar, das sich in einem idealen Kristallgitter bewegt. Sie zeigt, daß im allgemeinen die mittlere Geschwindigkeit des Elektrons in stationären Zuständen im Gitter nicht verschwindet. Mit anderen Worten: das Elektron kann sich in einem idealen Gitter „frei“ durch dieses bewegen, analog zu dem freien Elektron im Vakuum. Die Größe und die Richtung der mittleren Geschwindigkeit wird durch den Charakter der Flächen konstanter Energie $E(\xi, \zeta)$ im „Quasiimpulsraum“ der ξ bestimmt. In stationären Zuständen des Elektrons, die bestimmten Ebenen des Quasiimpulsraumes zugeordnet sind, verschwinden die Komponenten des Stromes in Richtung der Normalen der entsprechenden Ebene. Diese Ebenen fallen in der Regel mit den „Rändern“ einer Zone zusammen, und deshalb hat die mittlere Geschwindigkeit irgendwo innerhalb der Zone einen Extremwert.

Wir untersuchen jetzt, wie groß die Beschleunigung eines Elektrons im Gitter unter der Einwirkung schwacher äußerer Felder wird. Obwohl wir vorläufig die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen im Kristall nicht berücksichtigen, wird doch das System der freien Elektronen auf Grund der Quanten-

¹⁾ SOMMERFELD und BETHE, l. c., Ziff. 9. In (4,16) müßte rechts ein Faktor a stehen. Vgl. Anm. S. 251 sowie den Übergang von (4,34) zu (4,35) (Anm. d. dtsh. Red.).

gesetze spezifische Quanteneigenschaften besitzen (PAULI-Prinzip: Antisymmetrie der vollständigen Wellenfunktion). Um das Problem der Elektronenbeschleunigung sogleich mit Berücksichtigung der Elektronenstatistik lösen zu können, ist es zweckmäßig, zur Beschreibung der Elektronenzustände nicht die Wellenfunktion, sondern die erstmalig von LANDAU in die Quantenmechanik eingeführte Dichtematrix zu benutzen¹⁾. Ist die Dichtematrix (der statistische Operator des Systems) \hat{U} bekannt, dann kann man den Mittelwert einer beliebigen dynamischen Variablen des Systems berechnen, und zwar ist

$$(4,17) \quad \bar{A} = \int (q'_1 \cdots q'_n | \hat{U} | q''_1 \cdots q''_n) (q'_1 \cdots q''_n | \hat{A} | q'_1 \cdots q'_n) dq''_1 \cdots dq''_n dq'_1 \cdots dq'_n,$$

wo \hat{A} der Operator der entsprechenden dynamischen Größe und q_i die Gesamtheit der Raum- und Spinkoordinaten des i -ten Teilchens des betrachteten Systems ist. Im Falle eines Elektronensystems ohne Wechselwirkung werden alle dynamischen Variablen durch eine Summe von Einteilchenoperatoren in folgender Weise dargestellt:

$$(4,18) \quad \hat{A} = \sum_{i=1}^n \hat{a} [q_i].$$

In diesem Falle gilt:

$$(4,19) \quad (q'_1 \cdots q'_n | \hat{A} | q''_1 \cdots q''_n) = \sum_{i=1}^n \delta(q'_1 - q''_1) \cdots \delta(q'_i - q''_i) \delta(q'_{i+1} - q''_{i+1}) \cdots \delta(q'_n - q''_n) (q'_i | \hat{a} | q''_i),$$

und deshalb erhalten wir für ein System identischer Teilchen an Stelle von (4,17):

$$(4,20) \quad \bar{A} = n \int dq' dq'' (q' | \hat{a} | q'') \int dq_1 \cdots dq_{i-1} dq_{i+1} \cdots dq_n (q_1 \cdots q'' \cdots q_n | \hat{U} | q_1 \cdots q' \cdots q_n).$$

Die Größe

$$(4,21) \quad (q'' | \hat{a} | q') = n \int (q_1 \cdots q'' \cdots q_n | \hat{U} | q_1 \cdots q' \cdots q_n) dq_1 \cdots dq_{i-1} dq_{i+1} \cdots dq_n$$

ist ein Element der Dichtematrix \hat{a} eines Teilchens (im q -Raum); deshalb ist der Mittelwert der Operatorsumme

$$(4,22) \quad \bar{A} = \int dq' dq'' (q' | \hat{a} | q'') (q'' | \hat{a} | q') = \text{Sp}(\hat{a} \hat{a}),$$

wo $\text{Sp} \hat{b}$ die Spur des Operators \hat{b} ist. Wenn man für die Matrix \hat{a} nicht die Koordinatendarstellung, sondern die Diagonaldarstellung wählt, so nimmt (4,22) die Gestalt

$$(4,23) \quad \bar{A} = \sum_{\eta, \eta'} (\eta | \hat{a} | \eta') (\eta' | \hat{a} | \eta) = \sum_{\eta} \varrho(\eta) (\eta | \hat{a} | \eta)$$

an, in der der Eigenwert $\varrho(\eta)$ die Zahl der Teilchen im Zustand η angibt.

¹⁾ Vgl. BLOCHINZEW, Grundlagen der Quantenmechanik, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1953 § 44 (hier wird die Einführung der Dichtematrix J. v. NEUMANN zugeschrieben); TOLMAN, The Principles of Statistical Mechanics, § 78 (Ann. d. dtsh. Red.).

Zur Bestimmung der gesuchten Elektronenbeschleunigung muß man die unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes F vor sich gehende zeitliche Änderung des Operators $\hat{\rho}$ bestimmen. Die Bewegungsgleichung des Operators $\hat{\rho}$ hat beim Vorhandensein eines homogenen, längs der x -Achse gerichteten Feldes F , die Form:

$$(4,24) \quad i\hbar \hat{\rho} = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} + eF(x\hat{\rho} - \hat{\rho}x).$$

Gewöhnlich nimmt man an, daß das zweite Glied im rechten Teil von (4,24) klein ist, setzt dafür den Wert $\hat{\rho}_0$ für $F = 0$ ein und wendet dann die Methode der schrittweisen Näherung an. Das wäre jedoch nur dann eine richtige Annahme, wenn wirklich Beiträge des Feldes zu $\hat{\rho}$ fehlen würden. Aber das ist nicht immer der Fall. Eine Beschränkung der Rechnung auf Glieder ersten Grades in F setzt schon Zusammenstöße mit dem Gitter, welche das Ergebnis der Feldbeschleunigung stören, voraus. Wir werden dieses Problem auf anderem Wege lösen. Aus der allgemeinen Theorie der Elektronenbewegung im Gitter ist bekannt, daß es zwei Typen von Übergängen gibt: Übergänge innerhalb einer Zone, welche den bekannten Auswahlregeln gehorchen¹⁾

$$(4,25) \quad (\xi' \zeta' | x | \xi'' \zeta') = ia\delta'(\xi' - \xi'')$$

und Übergänge aus einer Zone in eine andere mit der Auswahlregel:

$$(4,26) \quad (\xi' \zeta' | x | \xi'' \zeta'') \neq 0; (\xi' \zeta' | x | \xi'' \zeta'') = 0 \quad \text{für} \quad (\xi' \neq \xi'').$$

Übergänge vom Typ (4,26) sind bei einem konstanten oder sich zeitlich langsam ändernden Feld wenig wahrscheinlich, weil sie, wie oben gezeigt wurde, sogar bei Überlappung der Energiebänder mit einer großen Energieänderung vor sich gehen. Wir können die Gleichung (4,24) genau lösen, wenn wir Übergänge zwischen den Zonen von der Betrachtung ausschließen²⁾. Darin liegt unsere Näherung. Die Gleichung (4,24) hat in einer derartigen Darstellung für kleine Zeiten die Form:

$$(4,27) \quad i\hbar (\xi' \zeta' | \hat{\rho}_0 | \xi'' \zeta'') = eF \sum_{\xi'''} \int d\xi''' [(\xi' \zeta' | x | \xi''' \zeta''') (\xi''' \zeta''' | \hat{\rho}_0 | \xi'' \zeta'') - (\xi' \zeta' | \hat{\rho}_0 | \xi''' \zeta''') (\xi''' \zeta''' | x | \xi'' \zeta'')];$$

der Operator $\hat{\rho}_0$ ist hier diagonal, deshalb erhalten wir an Stelle von (4,27):

$$(4,28) \quad i\hbar (\xi' \zeta' | \hat{\rho}_0 | \xi'' \zeta'') = eF (\xi' \zeta' | x | \xi'' \zeta'') [\rho_0(\xi'' \zeta'') - \rho_0(\xi' \zeta')].$$

An Stelle des Matrixelementes der Koordinate setzen wir (4,25) ein und setzen außerdem:

$$\rho_0(\xi'' \zeta') - \rho_0(\xi' \zeta') \approx (\xi'' - \xi') V_{\xi} \rho_0(\xi' \zeta').$$

¹⁾ δ' bedeutet $\frac{\partial}{\partial \xi'} \delta$. (4,25) ist in der deutschen Literatur nicht üblich. Eine äquivalente Rechnung s. SOMMERFELD und BETHE, I. c., S. 378 (Anm. d. dtsh. Red.).

²⁾ Vgl. zwei neuere Arbeiten ohne diese Einschränkung: ADAMS, Phys. Rev. 85, 41; 86, 427, 1952 und FEUER, Phys. Rev. 88, 92, 1952 (Anm. d. dtsh. Red.).

Unter Benutzung einer Eigenschaft der δ -Funktion:

$$-x\delta'(x) = \delta(x)$$

erhalten wir dann aus (4,28)

$$(4,29) \quad (\xi' \zeta' | \hat{Q}_0 | \xi'' \zeta'') = \frac{eFa}{\hbar} V_{\xi} Q_0(\xi', \zeta') \delta(\xi' - \xi'') \delta_{\zeta' \zeta''}.$$

Aus (4,29) erkennt man, daß der Operator \hat{Q}_0 ebenfalls diagonal ist und daß seine Eigenwerte

$$(4,30) \quad \hat{Q}(\xi, \zeta) = \frac{eFa}{\hbar} V_{\xi} Q(\xi, \zeta)$$

sind. Die Lösung dieser Gleichung hat bei den Anfangsbedingungen $\hat{Q} = \hat{Q}_0$ für $t = 0$ folgende Form:

$$(4,31) \quad \hat{Q} = \hat{Q}_0 \left(\xi + \frac{eFa}{\hbar} t \right)$$

somit „dreht sich“ unter dem Einfluß eines konstanten elektrischen Feldes, bei Vernachlässigung der Übergänge in andere Zonen, die gesamte Elektronenverteilung mit einer „Winkelgeschwindigkeit“ $\frac{eFa}{\hbar}$. Ist das Band gleichmäßig besetzt, d. h. ist $\Gamma_{\xi} Q(\xi, \zeta) = 0$, so hat diese Drehung keine Folgen; d. h., wenn zu Beginn kein Strom vorhanden war, dann bleibt er auch weiterhin null. Oft wird fälschlicherweise behauptet, daß das Fehlen eines Stromes durch das PAULI-Prinzip begründet sei, aber, wie aus der angegebenen Rechnung hervorgeht, wird diese Tatsache nur durch die Gleichmäßigkeit oder Ungleichmäßigkeit der Bandbesetzung bestimmt²⁾. Die Periode der „Drehbewegung“ in einem Band ist größenordnungsmäßig³⁾.

$$T_F = \frac{\hbar}{eFa} = \frac{10^{-27}}{10^{-10} 10^{-8} F} = \frac{10^{-9}}{F} \text{ sec.}$$

Bei Feldern üblicher Größe [$F \cong 10^{-5}$ (CGSE)] wird in Metallen der Wert T_F erheblich größer ($\sim 10^{-4}$ sek) als die freie Flugzeit, die durch die Zusammenstöße mit dem Gitter bestimmt ist; deshalb stellt sich in der Elektronenverteilung eine Asymmetrie ein, wodurch der resultierende Strom im Metall hervorgerufen wird. In einem idealen Gitter kann auch bei einem Feld $F \neq 0$ der

1) Zunächst handelt es sich um eine Verschiebung. Wenn man gemäß (4,11) den Ausbreitungsvektor ξ reduziert, kann man in übertragenem Sinn von einer „Drehung“ sprechen. Für eine ausführliche Diskussion s. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors, Kap. 7 und 15 (Anm. d. dtsh. Red.).

2) Die Beziehung zum PAULI-Prinzip besteht darin, daß es bei Gültigkeit der Näherungsformel (4,31) für alle Zeiten erfüllt bleibt, wenn es zur Zeit $t = 0$ erfüllt war; s. KIKUCHI und NORDHEIM, Z. Phys. **60**, 652, 1930 (Anm. d. dtsh. Red.).

3) Dieser Prozeß spielt eine wichtige Rolle in der Theorie der inneren Feldemission; s. FRANZ, Erg. ex. Naturwiss. **27**, § 5 (Anm. d. dtsh. Red.).

Strom im Mittel gleich null sein. Da die freie Flugzeit im Vergleich zu der Periode des Feldes F klein ist, kann man (4,31) in eine Reihe nach Potenzen von F entwickeln und sich auf die Glieder nullten und ersten Grades beschränken:

$$(4,32) \quad \varrho = \varrho_0 + \frac{eFa}{h} V_{\xi} \varrho_0 t + \dots$$

Die mittlere Geschwindigkeit ist damit:

$$(4,33) \quad \bar{v} = \text{Sp}(\hat{\mathbf{r}} \hat{\varrho})$$

und die mittlere Beschleunigung:

$$(4,34) \quad \begin{aligned} \frac{d\bar{v}}{dt} &= \text{Sp}(\hat{\mathbf{r}} \hat{\dot{\varrho}}) = - \text{Sp}(\hat{\mathbf{r}} \hat{\varrho}) - \frac{eFa}{h} \sum_{\xi} \int d\tilde{\xi} (\tilde{\xi} \zeta | \hat{\mathbf{r}} | \tilde{\xi} \zeta) V_{\xi} \varrho(\tilde{\xi} \zeta) = \\ &= \frac{eFa}{h} \sum_{\xi} \int d\tilde{\xi} \varrho(\tilde{\xi} \zeta) V_{\xi} (\tilde{\xi} \zeta | \hat{\mathbf{r}} | \tilde{\xi} \zeta); \end{aligned}$$

hier wurde zweimal eine partielle Integration durchgeführt. Das Ergebnis (4,34) kann man deuten: $V_{\xi}(\tilde{\xi} \zeta | \hat{\mathbf{r}} | \tilde{\xi} \zeta)$ ist die Beschleunigung eines Elektrons im Zustand $\tilde{\xi}, \zeta$. Unter Benutzung der verallgemeinerten Beziehung von DE BROGLIE (4,16) erhalten wir an Stelle von (4,34):

$$(4,35) \quad \frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{eFa^2}{h^2} \sum_{\xi} \int d\tilde{\xi} \varrho(\tilde{\xi}, \zeta) V_{\xi} V_{\xi} E(\tilde{\xi}, \zeta).$$

Damit ist die mittlere Elektronenbeschleunigung im Gitter im Zustand $\tilde{\xi}, \zeta$:

$$(4,36) \quad \frac{eFa^2}{h^2} V_{\xi} V_{\xi} E(\tilde{\xi}, \zeta).$$

Die Beschleunigung des freien Elektrons ist unter den gleichen Bedingungen gleich eF/m . Man kann eine „effektive Masse“ des Elektrons im Gitter definieren:

$$(4,37) \quad m^* = \frac{\hbar^2}{a^2 V_{\xi} V_{\xi} E(\tilde{\xi}, \zeta)}.$$

Aus (4,37) geht hervor, daß die effektive Masse m^* eine Funktion des Elektronenzustandes $\tilde{\xi}, \zeta$ ist. Oben wurde gezeigt, daß die mittlere Elektronengeschwindigkeit im Gitter an den „Rändern“ eines Bandes in der Regel verschwindet, und daß sie in der „Mitte“ des Bandes einen Extremwert erreicht. Deshalb ändert die Beschleunigung und folglich auch die effektive Masse im Gitter ihr Vorzeichen. Im unteren Teil des Bandes ist die Masse m^* positiv und im oberen Teil negativ. Hieraus erkennt man, daß die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektron und Gitter dazu führt, daß zwar in gewissem Sinne von einem „freien“ Elektron gesprochen werden kann, daß dabei aber, wie am Beispiel der effektiven Masse zu sehen ist, alle charakteristischen Eigenschaften des Elektrons auch Eigenschaften des Gitters enthalten.

Die Formel (4,35) kann man mit der Beschleunigung sämtlicher freier Elektronen¹⁾ vergleichen und den Begriff der Effektivzahl der Leitungselektronen einführen. Für den Fall freier Elektronen gilt

$$\frac{d\bar{\mathbf{v}}}{dt} = n^* \frac{e\mathbf{F}}{m},$$

damit erhalten wir durch Vergleich mit (4,35) und (4,34)

$$(4,38) \quad n^* = \frac{ma^2}{\hbar^2} \sum_{\xi} \int d\xi \varrho(\xi, \zeta) V_{\xi} V_{\zeta} E(\xi, \zeta) = \\ = - \frac{ma}{\hbar} \sum_{\xi} \int d\xi (\xi \zeta | \hat{\mathbf{r}} | \xi \zeta) V_{\xi} \varrho(\xi, \zeta).$$

Aus (4,38) ist ersichtlich, daß bei gleichmäßiger Besetzung des Bandes ($V_{\xi} \varrho = 0$) die Effektivzahl der Leitungselektronen gleich Null ist. Die durchgeführte Rechnung kann ohne besondere Mühe auf den Fall eines veränderlichen elektrischen Feldes kleiner Frequenz ω verallgemeinert werden, wenn man die räumliche Inhomogenität des Feldes vernachlässigen kann. In diesem Falle erhalten wir für die Dielektrizitätskonstante des Kristalls²⁾:

$$(4,39) \quad \varepsilon = 1 + 4\pi e^2 \sum_{\xi} \int d\xi \varrho_0(\xi, \zeta) \left[- \frac{a^2}{\omega^2 \hbar^2} V_{\xi} V_{\zeta} E(\xi, \zeta) + \right. \\ \left. + \frac{2}{\hbar} \sum_{\zeta'} \frac{1}{\omega(\xi \zeta, \xi \zeta')} \cdot \frac{(\xi \zeta | \hat{\mathbf{r}} | \xi \zeta')^2}{\omega^2(\xi \zeta, \xi \zeta') - \omega^2} \right],$$

wo

$$\omega(\xi \zeta', \xi \zeta'') = \frac{1}{\hbar} [E(\xi, \zeta') - E(\xi, \zeta'')]$$

die Frequenz des Überganges aus der Zone ζ' in die Zone ζ'' bei unverändertem Werte des Quasiimpulses ξ ist. Diese Formel erhält man aus dem Ausdruck für den Strom, welcher nach der makroskopischen Elektrodynamik gleich³⁾

$$\mathbf{j} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} + \sigma \mathbf{F}$$

ist (σ spezifische elektrische Leitfähigkeit). Das zweite Glied in der eckigen Klammer des rechten Teils der Formel (4,39) gibt denjenigen Teil der Dielektrizitätskonstante an, welcher von den Übergängen zwischen den Zonen abhängt, während das erste Glied den auf die Übergänge innerhalb ein und

¹⁾ $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ wurde vorher (4,34) als „mittlere Beschleunigung“ bezeichnet. Aus (4,23) erkennt man, daß eigentlich die Summe der mittleren Beschleunigungen aller Elektronen gemeint ist (Anm. d. deutsch. Red.).

²⁾ Die Herleitung dieser Formel gibt WILSON, Theory of Metals, Kap. IV, 1. Aufl. (Anm. d. deutsch. Red.).

³⁾ Polarisationsstrom und Leitungsstrom. Vgl. etwa BECKER, Theorie der Elektrizität II, 1949, § 20 (Anm. d. deutsch. Red.).

derselben Zone fallenden Anteil bezeichnet. Sieht man von den Übergängen von einer Zone in eine andere ab, so hat die Dielektrizitätskonstante dieselbe Form wie bei freien Elektronen¹⁾:

$$(4,40) \quad \varepsilon = 1 - \frac{4\pi n^* e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m^* \omega^2},$$

wenn man unter n^* die Effektivzahl bzw. unter m^* die Effektivmasse der Leitungselektronen versteht. Aus Formel (4,40) geht hervor, daß eine Methode zur direkten Messung der Effektivzahl oder der Effektivmasse der Leitungselektronen im Kristall die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante für verhältnismäßig langsam veränderliche Felder ist, bei denen man den Quanteneffekt der Übergänge in andere Zonen vernachlässigen kann. Unten werden wir zeigen (s. § 5), daß man eine ähnliche Methode zur Bestimmung der Effektivwerte von n^* oder m^* auch im Fall eines Systems von Elektronen mit beliebig starker Wechselwirkung durchführen kann.

Diese wichtigen Ergebnisse der quantenmechanischen Einelektronentheorie, besonders die Möglichkeit der Einführung der Begriffe der Effektivmasse oder der Effektivzahl der Leitungselektronen, haben einige Vorstellungen der elementaren klassischen Elektronentheorie der Metalle gerechtfertigt. Es ist z. B. jetzt für uns klar, warum ungeachtet der Ungenauigkeit des klassischen Modells die Formel (3,1) und die aus ihr gezogenen Folgerungen beim Vergleich mit den Versuchsergebnissen einen derartigen „Erfolg“ hatten: weil die Elektronen im Gitter, obwohl sie einer starken Wechselwirkung mit den Ionen unterliegen, doch in gewissem Sinne „frei“ sind. Die Begriffe der klassischen Elektronentheorie blieben in der Quantenmechanik nicht nur erhalten, sondern wurden weiter präzisiert. Durch die Quantenmechanik bekam die klassische Theorie einen neuen und tieferen physikalischen Inhalt. Über die Wiedergewinnung der Ergebnisse der klassischen Theorie hinaus ermöglichte das Quantenmodell auch die Überwindung einer Reihe von in der klassischen Theorie aufgetretenen Schwierigkeiten, wie z. B. der Katastrophe der spezifischen Wärme, der zwei Vorzeichen des Halleffektes usw.

Die angegebenen Resultate beschreiben die dem Einelektronenmodell entsprechenden allgemeinen Eigenschaften des Elektrons im Gitter vollständig. Um genauere Angaben zu erhalten, muß man den Verlauf des periodischen Potentials näher kennen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Abhängigkeit der Energie und der Dichtematrix vom Quasiimpuls in den verschiedenen Zonen, d. h. die Funktionen $E(\xi, \zeta)$ und $\varrho(\xi, \zeta)$ zu bestimmen. Gewöhnlich benutzt man zwei Arten von Näherungen²⁾: die Methoden der schwach

¹⁾ Vgl. FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle, 1936, § 8. (4,40) gilt für freie Elektronen ohne Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen. Die Berechnung von \mathbf{j} liefert dann nur einen Term mit $\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t}$, jedoch keinen mit \mathbf{F} (vorige Formel). In der Metalloptik ist der letztere wesentlich (Anm. d. dtsh. Red.).

²⁾ In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet zahlreiche Arbeiten, darunter solche mit wesentlich neuen Gesichtspunkten, erschienen. Für eine zusammenfassende Darstellung des modernsten Standes s. SLATER, Electronic Structure of Solids, Technical Report Nr. 4, Massachusetts Institute of Technology, 1953 (Anm. d. dtsh. Red.).

gebundenen und der stark gebundenen Elektronen. Im Fall der schwachen Bindung geht man in nullter Näherung von einem System vollständig freier Elektronen aus und führt in der ersten Näherung ein schwaches periodisches Potential als Störung ein. Unter Benutzung der normalen Annahmen der Störungstheorie in Quantensystemen mit kontinuierlichem Energiespektrum erhält man die Aufspaltung dieses Spektrums in Bänder, deren jedes einer ihm zugeordneten Zustandszone entspricht. An den Rändern der Energiebänder kann man bei schwacher oder ebenso auch bei fast vollständiger Besetzung die Elektronenenergie nach Potenzen des Quasiimpulses entwickeln und unter Ausnutzung der Tatsache, daß an den Bandrändern $\nabla_{\xi} E(\xi, \zeta) = 0$ ist, die Energie als quadratische Funktion der Quasiimpulse mit der Effektivmasse als Faktor darstellen. Im anderen Extremfall starker Bindung geht man in nullter Näherung von einem System isolierter Atome mit diskretem Energiespektrum aus, welches in erster Näherung wegen der Wechselwirkung des Elektrons mit den anderen Ionen des Gitters aufgespalten wird. In diesem Falle kann man ebenfalls die Näherung der Effektivmasse benutzen. Es ist offensichtlich vernünftig, die Näherung der schwachen Bindung für die Zustände der Valenzelektronen des Kristalls¹⁾ und die Näherung der starken Bindung für die inneren Elektronen²⁾³⁾ zu benutzen.

Wie aus der Literatur bekannt, gelang im Rahmen der Einelektronentheorie die Erklärung einer sehr großen Zahl statischer und kinetischer Eigenschaften der Metalle und Halbleiter. Man darf jedoch, streng genommen, diese Erklärung nur als qualitative Aussage betrachten. Wegen der Vernachlässigung der starken Wechselwirkung der Elektronen untereinander kann man keine quantitativ richtigen Ergebnisse erwarten⁴⁾. Eine Anzahl von Erscheinungen, deren Existenz durch diese Wechselwirkung bestimmt wird, wie z. B. Ferromagnetismus, Supraleitfähigkeit, Besonderheiten der Übergangsmetalle usw., kann man prinzipiell nicht im Rahmen einer Einelektronennäherung erklären. Außerdem werden in der Literatur, insbesondere von amerikanischen und englischen Verfassern (Arbeiten der Schule von SLATER, VAN VLECK,

¹⁾ Für eine Kritik dieser Ansicht vgl. SLATER, Phys. Rev. **87**, 807, 1952 (Anm. d. deutsch. Red.)

²⁾ Man muß darauf hinweisen, daß bei Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung realer Kristalle neben dem quasikontinuierlichen Energiespektrum des Elektrons diskrete Niveaus mit besonderen Bewegungszuständen des Elektrons erscheinen, die an der Oberfläche des Kristalls lokalisiert sind [TAMM (1932)]. Außerdem treten, wie zuerst LANDAU (1933) gezeigt hat, beim Vorhandensein örtlicher Störungen des regelmäßigen kristallinen Aufbaus des Gitters, wie z. B. Beimischungsatomen, Fehlstellen usw., lokalisierte Elektronenzustände im gestörten Kristallgitter auf. Das Elektron bleibt an Stellen „hängen“, an denen die normale Gitterperiodizität unterbrochen ist. Diese Zustände spielen bei den in Elektronenleitern vor sich gehenden Erscheinungen eine wesentliche Rolle.

SMIRNOW (1947) hat die Einelektronentheorie metallischer Legierungen unter Berücksichtigung der in ihnen auftretenden Ordnungserscheinungen entwickelt. ORLOW (1951) erweiterte diese auf die Darstellung der Elastizitätseigenschaften von Legierungen.

³⁾ Zum gegenwärtigen Stand der Theorie der Kristalloberfläche s. etwa ARTMANN, Z. Phys. **131**, 244, 1952 und BALDOCK, Proc. Camb. Phil. Soc. **48**, 457, 1952, sowie die dort zitierten Arbeiten (Anm. d. deutsch. Red.).

⁴⁾ Vgl. hierzu auch MOTT-SNEDDON, Wave Mechanics and its Application, 1948, § 39 und die dort genannten Arbeiten (Anm. d. deutsch. Red.).

MOTT, STONER u. a.) sehr oft die Folgerungen der grob angenäherten Eielektronentheorie in metaphysischer Weise als absolut richtig betrachtet¹⁾ und man beginnt unnötige Präzisierungen einzuführen, die fast schon den Charakter von Zahlenangaben haben. Dabei gibt man einer Theorie, die in Wirklichkeit für eine quantitative Erklärung der Elektronenerscheinungen in Kristallen nicht geeignet ist, den Anschein strenger Gültigkeit.

Das oben Gesagte führt natürlich zu der Schlußfolgerung, daß es dringend notwendig ist, eine Mehrelektronentheorie der Kristalle zu schaffen, welche die aufgezeigten Unzulänglichkeiten der Eielektronentheorie nicht besitzt und die es gestattet, eine zutreffendere Erklärung der Eigenschaften der Elektronen in Kristallen zu geben. Außerdem gibt die Mehrelektronentheorie die Möglichkeit, die physikalische Begründung zu finden, warum in einigen Fällen die Eielektronentheorie, ungeachtet ihrer Ungenauigkeit, eine vollkommen befriedigende Erklärung des tatsächlichen Zustandes kristalliner Körper gibt.

§ 5. Allgemeine Mehrelektronentheorie der Kristalle²⁾

Nach Abschätzungen ist die Energie der Wechselwirkung zwischen den Elektronen in Kristallen im Vergleich zu ihrer „kinetischen“ Energie ($k\theta \sim 10^{-12}$ erg, θ Entartungstemperatur des Elektronengases $\sim 10^4$ °K) oder zur Energie der Wechselwirkung mit den Ionen des Gitters ($\frac{e^2}{a} \sim 10^{-20} \cdot 10^{-8} \sim 10^{-12}$ erg, wo a die Gitterkonstante ist) nicht klein. Deshalb ist die Vermutung begründet,

daß sich bei Nichtberücksichtigung dieser Wechselwirkung sehr wesentliche Eigenschaften der realen Kristalle einer Erklärung entziehen. Aus eben diesem Grunde ist, ungeachtet der großen Erfolge der Eielektronentheorie, das Problem der Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung eine wichtige Aufgabe der Quantentheorie der Kristalle.

Man bemüht sich manchmal, die Elektronenwechselwirkung als kleine Korrektur zur „nullten“ Eielektronennäherung zu betrachten und berücksichtigt sie unter Zuhilfenahme der normalen Methode der Störungstheorie. Eine derartige Behandlung des Problems der Elektronenwechselwirkung ruft von sich aus keine Schwierigkeiten hervor. Aber da die Störenergie der Wechselwirkung mit der „kinetischen“ Energie an der FERMI-Grenze des Ausgangsproblems durchaus vergleichbar ist und diese außerdem ein kontinuierliches Energiespektrum besitzt, bleibt es vollkommen unklar, was denn eigentlich die Rolle des „kleinen Parameters“ spielen soll.

Man hat Versuche unternommen, die Vernachlässigung der Elektronenwechselwirkung zu rechtfertigen. GURJEWITSCH (1938) hat darauf verwiesen, daß nur Elektronen in einem engen Energiebereich an der Fernigrenze wesentlichen Einfluß auf die Kristalleigenschaften haben. Die kleine Zahl dieser „aktiven“ Elektronen gestattet es dann angeblich, die Wechselwirkung einfach wegen des großen mittleren Abstandes zwischen ihnen zu vernachlässigen. Auch wenn man diese Vorstellung unbesehen übernimmt, ist noch nicht bewiesen, daß die Elektronenwechselwirkung in einem solchen „ver-

¹⁾ Vgl. Fußnote S. 239.

²⁾ WONSSOWSKI (1948a).

dünnen“ Gase keinen wesentlichen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Kristalls ausüben kann. Es gibt keinen ausreichenden Grund zu der Annahme, daß es bei folgerichtiger Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung überhaupt zulässig ist, von einer Fermigrenze im Sinne des Einelektronenmodells zu sprechen.

LANDAU und POMERANTSCHUK (1937) berücksichtigten die Elektronenwechselwirkung als Ursache für Elektronenübergänge im Kristall von bestimmten stationären „Nullzuständen“ in andere. Bei dieser Behandlung wird die Voraussetzung, daß die Wechselwirkung schwach ist, in noch schärferer Form eingeführt. Es wird nämlich angenommen, daß die Wechselwirkung so gering ist, daß sie nur bei der Kinetik der im Kristall vor sich gehenden irreversiblen Vorgänge in Erscheinung tritt. Deshalb besteht die Gefahr, zu Resultaten zu kommen, die auch nicht näherungsweise aus den exakten Gleichungen des Problems hervorgehen.

Oben wurde auf Versuche hingewiesen, das Mehrelektronenproblem mit Hilfe der Einelektronennäherung nach der Methode des „self consistent field“ zu lösen (s. § 4). In Anbetracht der groben Näherungen, welche gewöhnlich dieses Verfahren mit sich bringt, besteht keine Veranlassung, es auch nur als näherungsweise Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung zu betrachten¹⁾.

Als Ideal wäre eine Theorie zu betrachten, die nicht von der speziellen Form der Elektronenwechselwirkung abhängt. Nicht nur erhebliche formal-mathematische Schwierigkeiten hindern den Aufbau einer solchen Theorie, sondern die allgemeine Fragestellung selbst scheint sinnlos zu sein: das System der sich gegenseitig beeinflussenden Elektronen im Gitter besitzt praktisch keine derartig allgemeinen, von der Form der Wechselwirkung unabhängigen Eigenschaften. Man kann jedoch einige Eigenschaften der Elektronen im Kristall angeben, welche gegenüber der speziellen Form der Wechselwirkung unempfindlich sind, und zwar zeigt es sich, daß es möglich ist,

1. mit den Mitteln der allgemeinen Theorie zum Ausdruck zu bringen, daß die Elektronen im idealen Gitter nicht örtlich gebunden sind und
2. die beschleunigende Wirkung des äußeren elektrischen Feldes zu berücksichtigen²⁾.

Der bequemste Weg zur Behandlung dieser Probleme ist die Verwendung der Dichtematrix, die wir schon in § 4 benutzt haben. Aber im Fall eines Elektronensystems mit Wechselwirkung sind in den Energieoperatoren neben den Einteilchenoperatoren $\hat{H}_0[\mathbf{q}_i]$ auch „Zweiteilchenoperatoren“ $\hat{V}[\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j]$ paarweiser Wechselwirkung enthalten, d. h.

$$(5,1) \quad \hat{H}[\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n] = \sum_{i=1}^n \hat{H}_0[\mathbf{q}_i] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \hat{V}[\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j].$$

¹⁾ Vgl. hierzu PEKAR, Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 525, 1948; deutsche Übersetzung in: Abh. Sowj. Phys. II, **61**, 1951 (Anm. d. dtsh. Red.).

²⁾ Vgl. VOLZ und HAKEN, Z. phys. Chem. **198**, **61**, 1951 (Anm. d. dtsh. Red.).

Deshalb wird die mittlere Systemenergie in dem vorliegenden Falle:

$$(5,2) \quad \bar{H} = \text{Sp}(\hat{\varrho} \hat{H}_0) + \text{Sp}(\hat{\sigma} \hat{V}),$$

wo

$$(5,3) \quad \hat{\sigma}[\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j] = \frac{n(n-1)}{2} \text{Sp}_{(\mathbf{q}_i \mathbf{q}_j)} \hat{U}[\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_i \dots \mathbf{q}_j \dots \mathbf{q}_n]$$

die „verkürzte“ Dichtematrix für ein Elektronenpaar ist. (Die Indizes in der Klammer beim Ausdruck Sp bedeuten, daß über die entsprechenden Veränderlichen nicht mit integriert werden soll.) Der Zusammenhang zwischen der Dichtematrix des einen Elektrons und des ganzen Systems ist nach (4,21) durch:

$$(5,4) \quad \hat{\varrho}[\mathbf{q}_i] = n \text{Sp}_{(\mathbf{q}_i)} \hat{U}[\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_i \dots \mathbf{q}_n]$$

gegeben. Unter Benutzung von (5.3), (5.4) und unter Berücksichtigung der Bewegungsgleichung für den Dichteoperator \hat{U} des ganzen Systems:

$$i\hbar \hat{U} = \hat{H} \hat{U} - \hat{U} \hat{H},$$

erhalten wir die Bewegungsgleichung des Operators $\hat{\varrho}$:

$$(5,5) \quad i\hbar \hat{\varrho} = \hat{H}_0 \hat{\varrho} - \hat{\varrho} \hat{H}_0 + \text{Sp}_{\mathbf{q}}(\hat{V} \hat{\sigma} - \hat{\sigma} \hat{V}).$$

Zum Unterschied von der Einelektronentheorie geht in (5.5) außer $\hat{\varrho}$ auch die Matrix $\hat{\sigma}$ ein.

Als mathematischer Ausdruck für die Periodizität des Kristallgitters dient die Gleichung¹⁾:

$$(5,6) \quad (\mathbf{q}'_1 + \mathbf{a}_l, \dots, \mathbf{q}'_n + \mathbf{a}_l | \hat{H} | \mathbf{q}''_1 + \mathbf{a}_l, \dots, \mathbf{q}''_n + \mathbf{a}_l) = \\ = (\mathbf{q}'_1 \dots \mathbf{q}'_n | \hat{H} | \mathbf{q}''_1 \dots \mathbf{q}''_n),$$

wo \mathbf{a}_l ein Gittervektor ist. Aus dieser Bedingung der Translationsinvarianz folgt, genau wie in § 4, daß die Eigenfunktionen des Elektronensystems mit Wechselwirkung im Kristall folgende Eigenschaft besitzen:

$$(5,7) \quad \psi_m(\mathbf{q}_1 + \mathbf{a}_l, \dots, \mathbf{q}_n + \mathbf{a}_l) = e^{i(\omega \cdot \mathbf{a}_l)} \psi_m(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n).$$

Auf den ersten Blick hat man den Eindruck, daß man hieraus noch keine detaillierteren Schlüsse auf die Eigenschaften des Elektronensystems ziehen kann. Geht man aber zur Matrix $\hat{\varrho}$ über, so gewinnt man sofort einige wichtige Folgerungen. Setzt man nämlich (5,7) in (4,21) ein, so ergibt sich sofort:

$$(5,8) \quad (\mathbf{q}' + \mathbf{a}_l | \hat{\varrho} | \mathbf{q}'' + \mathbf{a}_l) = (\mathbf{q}' | \hat{\varrho} | \mathbf{q}'').$$

Daraus folgt unmittelbar, daß die Eigenfunktionen des Dichteoperators $\hat{\varrho}$ in der allgemeinen Theorie der Elektronen mit Wechsel-

¹⁾ In dieser und den folgenden Formeln bedeutet \mathbf{q} offensichtlich nur die Ortskoordinate (Anm. d. dtsh. Red.).

wirkung im Kristall sich in derselben Form darstellen lassen, wie die Eigenfunktionen des Energieoperators der Einelektronentheorie¹⁾:

$$(5,9) \quad \chi(\tilde{\mathbf{s}}, \mathbf{q}) = e^{i\tilde{\mathbf{s}}\mathbf{q}} \varphi(\tilde{\mathbf{s}}, \mathbf{q}),$$

wo die Funktion φ in \mathbf{q} periodisch mit der Gitterperiode ist und die möglichen Werte des „Quasiimpulses“ $\tilde{\mathbf{s}}$ aus den normalen Periodizitätsbedingungen bestimmt werden. Bei der Ableitung von (5,9) wurde vorausgesetzt, daß der Wert $\tilde{\mathbf{s}}$ zur eindeutigen Charakterisierung jedes Eigenzustandes des Operators \hat{q} ausreicht. Somit können die Funktionen χ so auf Zonen verteilt werden, daß innerhalb jeder Zone χ eindeutig durch Vorgabe des Parameters $\tilde{\mathbf{s}}$ bestimmt wird, wobei die χ -Funktionen in $\tilde{\mathbf{s}}$ stetig sind. Jeder Zone kann man einen entsprechenden Variabilitätsbereich von $\tilde{\mathbf{s}}$ und eine bestimmte Zahl ζ zuordnen. (5,9) muß man dann genauer in der Form¹⁾

$$(5,10) \quad \chi(\tilde{\mathbf{s}}, \zeta; \mathbf{q}) = e^{i\tilde{\mathbf{s}}\mathbf{q}} \varphi(\tilde{\mathbf{s}}, \zeta; \mathbf{q})$$

schreiben. Die Formel (5,10) bringt eine höchst wichtige Tatsache zum Ausdruck. Jedem stationären Zustand eines Systems in Wechselwirkung stehender Elektronen im Kristall entspricht eine genau definierte Gesamtheit von Funktionen (5,10), wie das auch in § 4 bei den Elektronen des Einelektronenmodells ohne Wechselwirkung der Fall war. Der prinzipielle Unterschied besteht jedoch darin, daß die Funktionen (5,10), die die Eigenfunktionen des Operators \hat{q} darstellen, im Einelektronenmodell gleichzeitig die Eigenfunktionen des Energieoperators \hat{H}_0 jedes einzelnen Elektrons sind. Ihre Form ist für einen gegebenen Kristall charakteristisch, was in der allgemeinen Theorie der Elektronen mit Wechselwirkung nicht gilt. Deshalb ist allgemein das System der Funktionen (5,10) für verschiedene Zustände der Elektronengesamtheit im Kristall verschieden. Ungeachtet dieses Unterschiedes bringt die bewiesene Eigenschaft der Matrix \hat{q} eine wesentliche physikalische Tatsache zum Ausdruck: sie zeigt, daß bei Vorhandensein einer beliebig starken Wechselwirkung die Elektronen im Gitter nicht örtlich gebunden sind. Diese Tatsache hängt mit den Eigenschaften des Operators \hat{q} und nicht mit den Eigenschaften des Energieoperators \hat{H} zusammen. Der Mittelwert des aus Einteilchenoperatoren bestehenden Operators des Gesamtimpulses des Systems ist [vgl. (4,23)]

$$(5,11) \quad \bar{P} = \text{Sp}(\hat{q}\hat{P}) = \sum_{\tilde{\mathbf{s}}, \zeta} \varrho(\tilde{\mathbf{s}}, \zeta) (\tilde{\mathbf{s}}, \zeta | \hat{P} | \tilde{\mathbf{s}}, \zeta).$$

Die Größe $(\tilde{\mathbf{s}}, \zeta | \hat{P} | \tilde{\mathbf{s}}, \zeta)$, ein Diagonalelement der Impulsmatrix eines einzelnen Elektrons bezogen auf das System der Funktionen (5,10), verschwindet in der Regel nicht. Da wegen des PAULI-Prinzips die Bedingung $0 \leq \varrho(\tilde{\mathbf{s}}, \zeta) \leq 1$ gilt, verschwindet auch der mittlere Gesamtimpuls des Systems im allgemeinen nicht. Er wird nur in bestimmten Sonderfällen null: wenn die

¹⁾ Im Originaltext lautet der Exponent: $\frac{\tilde{\mathbf{s}}\mathbf{q}}{a}$ (Anm. d. dtsh. Red.).

Elektronenverteilung (die durch das Spektrum der Größe $\varrho_0(\xi, \zeta)$ gegeben ist) so geartet ist, daß in der Summe (5,11) die Glieder mit positivem $(\xi \zeta | \hat{P} | \xi \zeta)$ gerade durch die Glieder mit negativem $(\xi \zeta | \hat{P} | \xi \zeta)$ kompensiert werden. Folglich liefert in einem idealen Gitter ein System von Elektronen mit Wechselwirkung in der Regel einen nicht verschwindenden Strom. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen ändert also nicht die grundlegende Eigenschaft der „Durchsichtigkeit“ des idealen Gitters für Elektronen.

Wir untersuchen jetzt das Problem der beschleunigenden Wirkung eines längs der X-Achse gerichteten konstanten elektrischen Feldes F . Die (4,24) entsprechende Gleichung für $\hat{\varrho}$ hat jetzt nach (5,5) die Gestalt:

$$(5,12) \quad i\hbar \hat{\dot{\varrho}} = \hat{H}_0 \hat{\varrho} - \hat{\varrho} \hat{H}_0 + \text{Sp}_{(q)}(\hat{V} \hat{\sigma} - \hat{\sigma} \hat{V}) + eF(\hat{X} \hat{\varrho} - \hat{\varrho} \hat{X}).$$

Man kann an Hand der Analogie zu § 4 zeigen, daß bei Vernachlässigung von Übergängen zwischen verschiedenen Zustandszonen des Operators $\hat{\varrho}$ (und nicht des Operators \hat{H}) die Lösung von (5,12) die Form (4,30) und (4,31) aufweist, und daß wir bei Zeiten, die im Vergleich zur Umlaufperiode der Elektronenbesetzung in der Zone klein sind, die Näherungslösung (4,32) erhalten. Mit anderen Worten: mit einer Genauigkeit bis zu in t linearen Gliedern ist die beschleunigende Wirkung des konstanten elektrischen Feldes in der allgemeinen Theorie durch dieselbe Formel bestimmt, wie in der Einelektronentheorie. Aus (4,32) folgt, daß sich unter dem Einfluß eines konstanten Feldes die Elektronenverteilung in den Zonen in der Regel ändert. Eine Ausnahme tritt nur dann ein, wenn in allen Zuständen einer gegebenen Zone $\nabla_{\xi} \varrho_0 = 0$ ist, d. h. wenn die Zone gleichmäßig besetzt ist.

Mit $\hat{\varrho}$ ändert sich der mittlere Impuls des Elektronensystems, d. h. die Elektronen unterliegen einer Beschleunigung. Das Anwachsen des mittleren Impulses in der Zeit t nach Einschalten des Feldes ist gemäß (4,34):

$$(5,13) \quad \overline{\Delta P} = -\frac{eFa}{\hbar} t \text{Sp}(\hat{P} \nabla_{\xi} \hat{\varrho}_0).$$

Aus (5,13) erkennt man, daß in Zuständen des Systems, in denen ein Teil der Zonen gleichmäßig besetzt ist, während die übrigen leer sind, das elektrische Feld keine Beschleunigung der Elektronen hervorruft. Wenn insbesondere zu diesen Zuständen der energetisch niedrigste Zustand des Kristalls gehört, dann ist dieser offensichtlich ein Isolator oder ein Halbleiter. Im anderen Falle ruft ein konstantes Feld einen mit der Zeit anwachsenden Strom hervor und folglich ist der Kristall ein Metall.

Anscheinend existiert kein einfaches Kriterium, welches zu entscheiden gestattet, wann der eine oder der andere Fall eintritt. Man kann nur feststellen, daß ein Kristall nicht leitet, wenn der energetisch niedrigste Zustand des Kristalls isoliert liegt (wenn also kein Zustand in unendlich kleiner Nachbarschaft dieses „Grundzustandes“ existiert), da für einen isolierten Zustand jede Zone entweder mit maximaler Dichte besetzt oder leer ist

(sonst könnte man andere zu diesem Zustand unendlich benachbarte Zustände finden). Die Umkehrung dieses Satzes ist jedoch im allgemeinen nicht richtig. Man kann Beispiele angeben (s. unten, § 7), in denen der niedrigste Energiezustand einer gleichmäßigen Besetzung der Zonen entspricht und wo gleichzeitig das Energiespektrum kontinuierlich ist. Die Frage, inwieweit diese Beispiele real und typisch sind, kann augenscheinlich nur auf Grund von Energiebetrachtungen entschieden werden. Beim derzeitigen Zustand der Theorie kann man hierüber kaum Aussagen allgemeiner Art machen. Für die Stromdichte erhält man nach einer partiellen Integration in (5,13):

$$(5,14) \quad \bar{J} = \frac{e^2 a \operatorname{Sp} (\hat{\rho}_0 \nabla_{\xi} \hat{P}) t}{m \hbar} F.$$

Vergleicht man diese Formel mit dem klassischen Ausdruck (3,1) für die elektrische Leitfähigkeit, so kommen wir zu einer Bestimmung der Effektivmasse im Zustand (ξ, ζ) :

$$(5,15) \quad m^* = m \frac{n \hbar}{a \operatorname{Sp} (\hat{\rho}_0 \nabla_{\xi} \hat{P})}$$

oder der Effektivzahl der Leitungselektronen im Kristall:

$$(5,15') \quad n^* = \frac{a}{\hbar} \operatorname{Sp} (\hat{\rho}_0 \nabla_{\xi} \hat{P}).$$

(Zum Unterschied von § 4 ist der Zustand (ξ, ζ) jetzt nicht notwendig ein Eigenzustand der Kristallenergie.) Auch in der allgemeinen Theorie hängt die Dielektrizitätskonstante genau so einfach mit n^* oder m^* zusammen, wie das in § 4 gezeigt wurde (s. 4,39 und 4,40).

Die angegebenen Beispiele lassen erkennen, daß die allgemeine Theorie zu genau so bestimmten Folgerungen führen kann wie die Einelektronentheorie, nur sind diese Folgerungen in keiner Weise mit irgendwelchen speziellen Voraussetzungen über das Verhalten des Elektronensystems im Kristall verbunden (z. B. über die Kleinheit der Wechselwirkungsenergie der Elektronen oder damit, daß die Wechselwirkung mit der Methode des self consistent field berechnet werden kann usw.). Das Einelektronenmodell gibt auch nur die Größenordnung des Wertes n^* . Die Tatsache, daß n^* für einen gegebenen Stoff wirklich praktisch konstant ist (und nicht z. B. von der Temperatur abhängt), folgt in allgemeiner Form daraus, daß sich erfahrungsgemäß fast immer eine Verteilung $\rho(\xi, \zeta)$ einstellt, die dem Minimum der Gesamtenergie des Kristalls entspricht (starke Entartung). Man muß hier betonen, daß der heutige Stand der Theorie es einfach wegen der außerordentlichen Kompliziertheit des Problems nicht gestattet, einen aus der Atomnummer des Elementes und den Elementarkonstanten abgeleiteten Ausdruck für n^* anzugeben. Doch ist der allgemeine qualitative Inhalt der oben angegebenen Folgerungen ein positives Ergebnis der Theorie. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, muß man nähere Angaben über den Charakter des Energiespektrums der Elektronen in Kristallen einführen. Hierbei ist, wenigstens

beim heutigen Stand der Theorie, die Anwendung der einen oder anderen Näherung nicht zu umgehen.

Die gewonnenen Ergebnisse sind gleichzeitig eine Antwort auf die am Ende des § 4 gestellte Frage, warum das Einelektronenmodell eine befriedigende Erklärung für einige der in Kristallen vorkommenden Erscheinungen gibt. Die Mehrelektronentheorie bewahrt die Form der Ergebnisse der Zonentheorie, aber vertieft und erweitert ihren Inhalt.

§ 6. Anwendung der Methode der zweiten Quantelung auf Probleme der Kristalltheorie^{1) 2)}

Zum Aufbau einer modellmäßigen Mehrelektronentheorie betrachten wir erneut die quantenmechanische Ausgangsgleichung (1,5) mit dem Energieoperator \hat{H} in der Form (4,1) zur Bestimmung der stationären Zustände. Wie schon gezeigt wurde, ist es wegen der auftretenden mathematischen Schwierigkeiten nicht möglich, diese Gleichung exakt zu lösen. Man ist zu ihrer Lösung auf Näherungsmethoden angewiesen. Wir werden eine Methode wählen, die den Mehrelektronencharakter des zu untersuchenden Problems nicht zerstört. Vor allem muß man zu einer anderen Darstellung übergehen, in der an Stelle der normalen Raum- und Spinkoordinaten andere dynamische Variable — verallgemeinerte Systemkoordinaten $a_1 \cdots a_n$ — auftreten. Vorläufig wollen wir diese „Koordinaten“ nicht genauer festlegen. Wir werden die Lösung von (1,5) mit dem Energieoperator (4,1) als Entwicklung nach einem vollständigen System orthonormierter Funktionen $\psi_{a_1 \dots a_n} (q_1 \cdots q_n)$ ansetzen:

$$(6,1) \quad \mathcal{P}_{El} (q_1 \cdots q_n) = \sum_{a_1, \dots, a_n} a(a_1, \dots, a_n) \psi_{a_1 \dots a_n} (q_1 \cdots q_n).$$

Für die Funktionen des Orthogonalsystems sind die ausgewählten verallgemeinerten Koordinaten a_i die Quantenzahlen und q_i ist die Gesamtheit der Raum- und Spinkoordinaten des i -ten Elektrons.

Die Koeffizienten $a(a_1 \cdots a_n)$ sind Komponenten der Wellenfunktion des Systems in der a -Darstellung. Nach Standardmethoden³⁾ erhalten wir an Stelle von (1,5) ein Gleichungssystem für die Amplitude a :

$$(6,2) \quad E a(a_1 \cdots a_n) = \sum_{a'_1 \dots a'_n} (a_1, \dots, a_n | \hat{H} | a'_1 \cdots a'_n) a(a'_1 \cdots a'_n).$$

Gewöhnlich stellt man die Funktion $\psi_{a_1 \dots a_n} (q_1, \dots, q_n)$ in der Form eines Produktes von Wellenfunktionen $q_a(q)$ der einzelnen Teilchen dar. Dabei stehen die Quantenzahlen a für die Gesamtheit der einzelnen Zahlen, die die individuellen Zustände der Elektronen charakterisieren. Berücksichtigt man,

¹⁾ Die Darstellung des Inhaltes des Abschnittes 6 und des Anfanges des Abschnittes 7, lfd. Nr. 1—4, folgt im wesentlichen dem Buch von BOGOLJUBOW (1949). Ferner vgl. FOCK (1932), JORDAN-WIGNER (1928), HEISENBERG (1931).

²⁾ Eine andere, einfachere Ableitung der Gleichung (6,38) geben BECKER und LEIBFRIED, Z. Phys. **125**, 3, 1948 (Anm. d. dtsh. Red.).

³⁾ Vgl. z. B. DIRAC, The Principles of Quantum Mechanics, 1947, § 18 (Anm. d. dtsh. Red.).

daß für das Elektronensystem dieses Produkt bei Vertauschung zweier Koordinaten antisymmetrisch sein soll, so erhalten wir für $\psi_{a_1 \dots a_n}$:

$$(6,2') \quad \psi_{a_1 \dots a_n}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = \sum_{(P)} (-1)^P \varphi_{a_1}(\mathbf{q}_1) \dots \varphi_{a_n}(\mathbf{q}_n),$$

wo P die Permutationen der Elektronenkoordinaten charakterisiert. Aus (6,2') folgt, daß $\psi_{a_1 \dots a_n}$ verschwindet, wenn wenigstens zwei gleiche Funktionen φ_{a_i} im Produkt vorhanden sind; es dürfen unter den Indices α_i also nicht paarweise gleiche vorkommen. Darüber hinaus werden nicht alle Funktionen (6,2') linear unabhängig sein, da eine Vertauschung der Indices nur einen Faktor ± 1 hinzufügt. Um das zu berücksichtigen, muß man bei der Summierung in (6,1) eine bestimmte Reihenfolge der Indices einhalten, etwa:

$$(6,3) \quad \Psi_{El}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = \sum_{\substack{\alpha_1 \dots \alpha_n \\ (\alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_n)}} a(\alpha_1 \dots \alpha_n) \psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n).$$

Um einige Unbequemlichkeiten der $(\alpha_1 \dots \alpha_n)$ -Darstellung zu vermeiden, gehen wir zu der Darstellung der zweiten Quantelung über, in welcher die Besetzungszahlen der individuellen Zustände $n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_n}$ die Rolle der Systemkoordinaten spielen. Im vorliegenden Fall ist entweder $n_{\alpha} = 0$, wenn α keine der Zahlen $\alpha_1 \dots \alpha_n$ ist, oder $n_{\alpha} = 1$, wenn α mit einer von ihnen übereinstimmt. Andere Werte kann n_{α} nicht haben (PAULI-Prinzip). Es gilt also

$$(6,4) \quad n_{\alpha_i} = 0; 1 \quad \sum_{(\alpha_i)} n_{\alpha_i} = n.$$

Jedem möglichen System von Besetzungszahlen entspricht genau eine Funktion des Systems $\psi_{a_1 \dots a_n}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n)$. Mit der neuen Numerierung erhält man an Stelle von (6,3):

$$(6,5) \quad \Psi_{El}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = \sum_{(\dots n_{\alpha} \dots)} a(\dots n_{\alpha} \dots) \Psi_{\dots n_{\alpha} \dots}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n),$$

wo die Funktionen

$$(6,6) \quad \Psi_{\dots n_{\alpha} \dots}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \psi_{\dots n_{\alpha} \dots}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n)$$

ein orthonormiertes System bilden. Außerdem gilt:

$$(6,7) \quad \sum_{(\dots n_{\alpha} \dots)} |a(\dots n_{\alpha} \dots)|^2 = 1.$$

Man kann das Betragsquadrat der Wellenfunktion der zweiten Quantelung somit auch als Wahrscheinlichkeit für die Verwirklichung eines gegebenen Systems von Besetzungszahlen individueller Teilchenzustände ansehen.

Bestimmen wir jetzt die Gestalt der Operatoren der dynamischen Variablen des Systems in der Darstellung der zweiten Quantelung: die Wellengleichung nimmt die Form an:

$$(6,8) \quad (\hat{H}_a - E) a(\dots n_{\alpha} \dots) = 0.$$

Der Mittelwert eines beliebigen Operators ergibt sich aus der Formel

$$(6,9) \quad \bar{A} = \sum_{(\dots n_a \dots)} a^* (\dots n_a \dots) \hat{A}_a a (\dots n_a \dots).$$

Hier sind der Energieoperator \hat{H}_a und der Operator \hat{A}_a in der Darstellung der zweiten Quantelung auszudrücken. Um diese Transformation für einen beliebig vorgegebenen Operator \hat{A} durchzuführen, muß man Matrixelemente folgenden Typs berechnen:

$$(6,10) \quad (\dots n_a \dots | \hat{A} | \dots n'_a \dots) = \int \Psi^*_{\dots n_a \dots}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) \hat{A} \Psi_{\dots n'_a \dots}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n.$$

Im allgemeinen Falle ist die Auswertung der Formel (6,10) sehr kompliziert. Beschränkt man sich jedoch auf den Fall von Einteilchen- und Zweiteilchenoperatoren (wegen (4,1) interessieren uns nur diese), so bereitet die Berechnung keine Schwierigkeiten. Um das gesteckte Ziel zu erreichen, führt man folgende Operatormatrizen der zweiten Quantelung ein:

$$(6,11) \quad \hat{a}_{\alpha_1; \alpha'_1}, \hat{a}_{\alpha_1 \alpha_2; \alpha'_1 \alpha'_2},$$

welche auf die Wellenfunktionen der zweiten Quantelung einwirken. In der gewählten Darstellung definieren wir die Matrixelemente dieser Operatoren folgendermaßen:

$$(6,12) \quad (\dots n_a \dots | \hat{a}_{\alpha_1; \alpha'_1} | \dots n'_a \dots) = \int \varphi^*_{\alpha_1}(\mathbf{q}'_1) \varphi_{\alpha'_1}(\mathbf{q}_1) \Psi^*_{\dots n_a \dots}(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) \times \\ \times \Psi_{\dots n'_a \dots}(\mathbf{q}'_1 \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) d\mathbf{q}'_1 d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n;$$

$$(6,13) \quad (\dots n_a \dots | \hat{a}_{\alpha_1 \alpha_2; \alpha'_1 \alpha'_2} | \dots n'_a \dots) = \\ = \int \varphi^*_{\alpha_1}(\mathbf{q}'_1) \varphi^*_{\alpha_2}(\mathbf{q}'_2) \varphi_{\alpha'_1}(\mathbf{q}_1) \varphi_{\alpha'_2}(\mathbf{q}_2) \Psi^*_{\dots n_a \dots}(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) \times \\ \times \Psi_{\dots n'_a \dots}(\mathbf{q}'_1 \mathbf{q}'_2 \mathbf{q}_3 \dots \mathbf{q}_n) d\mathbf{q}'_1 d\mathbf{q}'_2 d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_n.$$

Wir betrachten zuerst einen Einteilchenoperator $\hat{A} = \sum_{r=1}^n \hat{A}_r$, für den wir (unter Benutzung der Gleichartigkeit der Summanden dieses Operators) erhalten:

$$(6,14) \quad (\dots n_a \dots | \hat{A} | \dots n'_a \dots) = \sum_{r=1}^n \int \Psi^*_{\dots n_a \dots} \hat{A}_r \Psi_{\dots n'_a \dots} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n = \\ = n \int \Psi^*_{\dots n_a \dots} \hat{A}_1 \Psi_{\dots n'_a \dots} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n.$$

Unter Benutzung des Ausdrucks für das Matrixelement in der normalen Darstellung:

$$(\alpha_1 | \hat{A}_1 | \alpha'_1) = \int \varphi^*_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) \hat{A}_1 \varphi_{\alpha'_1}(\mathbf{q}_1) d\mathbf{q}_1,$$

kann man leicht zeigen (vgl. BOGOLJUBOW (1949)), daß (6,14) folgende Form annimmt:

$$(6,15) \quad (\dots n_a \dots | \hat{A} | \dots n'_a \dots) = n \sum_{\alpha_1, \alpha'_1} (\alpha_1 | \hat{A}_1 | \alpha'_1) \int \Psi^*_{\dots n_a \dots}(\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) \times \\ \times \varphi'_{\alpha'_1}(\mathbf{q}_1) \varphi^*_{\alpha_1}(\mathbf{q}'_1) \Psi_{\dots n'_a \dots}(\mathbf{q}'_1 \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) d\mathbf{q}'_1 d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n.$$

Wegen (6,12) kann man dies auch in der Gestalt schreiben:

$$(\dots n_a \dots | \hat{A} | \dots n'_a \dots) = \\ = n \sum_{\alpha_1, \alpha'_1} (\alpha_1 | \hat{A}_1 | \alpha'_1) (\dots n_a \dots | \hat{a}_{\alpha'_1, \alpha_1} | \dots n'_a \dots).$$

Eine additive dynamische Variable hat also in der Darstellung der zweiten Quantelung folgende Form:

$$(6,16) \quad \hat{A}_a = n \sum_{(\alpha_1, \alpha'_1)} (\alpha_1 | \hat{A}_1 | \alpha'_1) \hat{a}_{\alpha'_1, \alpha_1}.$$

Ebenso gewinnen wir für einen Zweiteilchenoperator die Formel:

$$(6,17) \quad \sum_{r_1, r_2=1}^n \hat{A}_{r_1 r_2} = \frac{n(n-1)}{2} \sum_{(\alpha_1 \alpha_2; \alpha'_1, \alpha'_2)} (\alpha_1 \alpha_2 | \hat{A}_{12} | \alpha'_1 \alpha'_2) \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha'_2; \alpha_1 \alpha_2},$$

in der

$$(\alpha_1 \alpha_2 | \hat{A}_{12} | \alpha'_1 \alpha'_2) = \int \varphi^*_{\alpha'_1}(\mathbf{q}_1) \varphi^*_{\alpha'_2}(\mathbf{q}_2) \hat{A}_{12} \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) \varphi_{\alpha_2}(\mathbf{q}_2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2$$

die Matrixelemente des Operators \hat{A}_{12} in der normalen Darstellung sind. Man kann zeigen (vgl. BOGOLJUBOW), daß die Operatormatrizen $\hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1}$ in enger Verbindung mit den früher eingeführten Dichtematrizen stehen; die Dichtematrizen $\hat{\sigma}$ und $\hat{\rho}$ sind nämlich die Mittelwerte der Matrizen $\hat{a}_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha'_1 \alpha'_2}$ bzw. $\hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_2}$ in der Darstellung der zweiten Quantelung.

Man kann (BOGOLJUBOW) eine Verbindung zwischen einer solchen Zweiteilchen- und einer Einteilchenoperatormatrix herstellen:

$$(6,18) \quad n(n-1) \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha'_2; \alpha_1 \alpha_2} = n^2 \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha_1} \hat{a}_{\alpha'_2 \alpha_2} - n \delta(\alpha'_1 - \alpha_2) \hat{a}_{\alpha'_2 \alpha_1}.$$

Benutzt man die unmittelbar aus der Definition (6,13) folgende Symmetrieeigenschaft des Operators

$$(6,19) \quad \hat{a}_{\alpha_1 \alpha_2; \alpha'_1 \alpha'_2} = \hat{a}_{\alpha_2 \alpha_1; \alpha'_2 \alpha'_1},$$

so findet man die Vertauschungsrelationen dieser Operatormatrizen:

$$(6,20) \quad n^2 [\hat{a}_{\alpha'_2 \alpha_2} \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha_1} - \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha_1} \hat{a}_{\alpha'_2 \alpha_2}] = \\ = n [\delta(\alpha'_1 - \alpha_2) \hat{a}_{\alpha'_2 \alpha_1} - \delta(\alpha'_2 - \alpha_1) \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha_2}].$$

Bisher wurde noch nicht die Beschränkung eingeführt, daß unser System durch antisymmetrische Funktionen beschrieben wird. Wir untersuchen jetzt, wie die Operatormatrizen in diesem Sonderfall aussehen werden.

Zu dem Zweck setzen wir die Funktionen (6,6), welche die Form der bekannten Determinante haben, in (6,12) ein. Um die Operatormatrizen zu bestimmen,

entwickeln wir diese Determinante nach den Elementen der ersten Spalte:

$$(6,21) \quad \Psi \dots n_a \dots (q_1 q_2 \dots q_n) = \sum_{r=1}^n (-1)^{r-1} \varphi_{a_r}(q_1) \Phi_r(q_2 \dots q_n),$$

$\Phi_r(q_2 \dots q_n)$ ist die entsprechende Unterdeterminante, die man aus (6,6) durch Streichen der ersten Spalte und der Reihe mit der Funktion $\varphi_{a_r}(q_1)$ erhält. Die Summe (6,21), die eine Entwicklung von (6,6) nach den Funktionen $\varphi_g(q_1)$ mit $g = \alpha_1 \dots \alpha_n$ aus der gegebenen Zahlenauswahl ergibt, kann man formal auch als Summe über alle Zahlen schreiben, ohne Begrenzung durch die vorgegebene Auswahl, wenn man einen Faktor n_g einführt, wobei $n_g = 1$ für sämtliche zur gegebenen Auswahl gehörigen g und $n_g = 0$ für alle nicht zur gegebenen Auswahl gehörigen g ist. An Stelle von (6,21) erhalten wir somit:

$$(6,22) \quad \sqrt{n!} \Psi \dots n_a \dots (q_1 q_2 \dots q_n) = \\ = \sum_{(g)} (-1)^{\Sigma n_a} \sum n_g \varphi_g(q_1) \Psi \dots \bar{n}_g n_a \dots (q_2 \dots q_n),$$

dabei ist in der Summe $\sum n_a$ über alle $a < g$ zu summieren, wobei die Beziehung

$$(6,23) \quad \Phi_r(q_2 \dots q_n) = \psi \dots \bar{n}_a \dots (q_2 \dots q_n) = \sqrt{(n-1)!} \Psi \dots \bar{n}_a \dots (q_2 \dots q_n), \\ \bar{n}_a = n_a - \delta(a - \alpha_r)$$

benutzt und folgende Bezeichnung eingeführt wurde:

$$(6,24) \quad \beta_g n_a = n_a - \delta(a - g).$$

Setzt man (6,22) in (6,12) ein, dann ergibt sich:

$$(6,25) \quad n(\dots n_a \dots | \hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1} | \dots n'_{\alpha'} \dots) = \\ = \sum_{g, g'} (-1)^{\Sigma n_a} (-1)^{\Sigma n'_a} n_g n'_{g'} \int \varphi_{\alpha_1}^*(q'_1) \varphi_{g'}(q'_1) dq'_1 \times \\ \times \int \varphi_{\alpha'_1}(q_1) \varphi_g(q_1) dq_1 \int \Psi \dots \bar{\beta}_g n_a \dots (q_2 \dots q_n) \Psi \dots \beta'_{g'} n'_{\alpha'} (q_2 \dots q_n) dq_2 \dots dq_n.$$

In $\sum n_a$ bzw. $\sum n'_{\alpha'}$ ist über alle $a < g$ bzw. $\alpha < g'$ zu summieren.

Als Resultat einiger einfacher Rechnungen (BOGOLJUBOW) finden wir, daß die Einwirkung des Operators $n \hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1}$ auf eine beliebige Wellenfunktion $a(\dots n_a \dots)$ folgenden Ausdruck ergibt:

$$(6,26) \quad n(\hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1} a) = \\ = (-1)^{\Sigma n_a} \delta(1 - n_{\alpha'_1}) (-1)^{\Sigma [n_a - \delta(a - \alpha'_1)]} \delta(n_{\alpha_1} - \delta(\alpha' - \alpha'_1)) \times \\ \times a(\dots n_a + \delta(a - \alpha_1) - \delta(a - \alpha'_1) \dots).$$

wo in der ersten Summe über $\alpha < \alpha'_1$ und in der zweiten über $\alpha < \alpha'$ zu summieren ist.

Aus (6,26) ist ersichtlich, daß diese Einwirkung auf folgende Operation hinausläuft: 1. werden die Argumente n_a der Wellenfunktion durch $n_a + \delta(a - \alpha_1)$ ersetzt und diese wird mit $(-1)^{\Sigma n_a} \delta(n_{\alpha_1})$ multipliziert, 2. werden in der

so erhaltenen Funktion noch einmal die Argumente n_α durch $n_\alpha - \delta$ ($\alpha - \alpha'_1$) ersetzt und die Funktion wird mit $(-1)^{\Sigma n_\alpha} \delta(1 - n_{\alpha'_1})$ multipliziert. Zur Vereinfachung der Schreibweise führen wir in (6,26) „Verschiebungsoperatoren“ durch folgende Formeln ein:

$$(6,27) \quad \beta_\alpha F(n_\alpha) = \delta(n_\alpha) F(n_\alpha + 1),$$

$$(6,28) \quad \beta_\alpha^+ F(n_\alpha) = \delta(1 - n_\alpha) F(n_\alpha - 1).$$

Es ist zweckmäßig, noch einen weiteren Operatortyp einzuführen — die sogenannten „FERMI-Amplituden“:

$$(6,29) \quad \hat{a}_f = (-1)^{\Sigma n_g} \hat{\beta}_\alpha = \hat{\beta}_\alpha (-1)^{\Sigma n_g},$$

$$(6,30) \quad \hat{a}_f^+ = \hat{\beta}_\alpha^+ (-1)^{\Sigma n_g} = (-1)^{\Sigma n_g} \hat{\beta}_\alpha^+ \quad g < \alpha.$$

Dann erhalten wir für den Operator $n \hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1}$ aus (6,26)

$$(6,31) \quad n \hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1} = \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha_1}.$$

Auf Grund der Gleichungen (6,27)–(6,31) kann man nun leicht die Vertauschungsrelationen für die FERMI-Amplituden

$$(6,32) \quad \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_{\alpha'} + \hat{a}_{\alpha'} \hat{a}_\alpha^+ = \delta(\alpha - \alpha'),$$

sowie ihre Beziehung zu den Besetzungszahlen

$$(6,33) \quad \hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha = n_\alpha$$

erhalten.

Die Matrix der FERMI-Amplitude hat auf Grund von (6,29) und (6,30) folgende Form:

$$(6,34) \quad (\dots n_\alpha \dots | \hat{a}_{\alpha_1} | \dots n'_{\alpha'} \dots) = \\ = (-1)^{\Sigma n_g} \delta(n_{\alpha_1}) \prod_{(g)} \delta(n_\alpha - n'_\alpha + \delta(\alpha - \alpha_1)) \quad g < \alpha_1.$$

Für eine Zweiteilchenoperatormatrix erhalten wir wegen (6,18) und (6,31):

$$(6,35) \quad n(n-1) \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha'_2, \alpha_1 \alpha_2} = \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha_2}^+ \hat{a}_{\alpha'_2} \hat{a}_{\alpha'_1}.$$

Die Darstellung der zweiten Quantelung für einen allgemeinen Einteilchen- und Zweiteilchenoperator erhält nach (6,16), (6,17), (6,31) und (6,35) folgende Form:

$$(6,36) \quad \sum_{r=1}^n \hat{A}_r = \sum_{(\alpha_1, \alpha'_1)} (\alpha_1 | \hat{A}_1 | \alpha'_1) \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha'_1},$$

$$(6,37) \quad \sum_{r_1, r_2=1}^n \hat{A}_{r_1 r_2} = \frac{1}{2!} \sum_{(\alpha_1 \alpha_2; \alpha'_1 \alpha'_2)} (\alpha_1 \alpha_2 | \hat{A}_{12} | \alpha'_1 \alpha'_2) \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha_2}^+ \hat{a}_{\alpha'_2} \hat{a}_{\alpha'_1}.$$

Insbesondere erhalten wir für den Energieoperator (4,1) eines Systems von

Elektronen mit Wechselwirkung in der Darstellung der zweiten Quantelung folgenden Ausdruck:

$$(6,38) \quad \hat{H}_a = \sum_{\alpha, \alpha'} \int \varphi_{\alpha}^* (\mathbf{q}_1) \hat{H}_0 \varphi_{\alpha'} (\mathbf{q}_1) d\mathbf{q}_1 \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha'} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{(\alpha_1 \alpha_2, \alpha'_1 \alpha'_2)} \int \varphi_{\alpha_1}^* (\mathbf{q}_1) \varphi_{\alpha_2}^* (\mathbf{q}_2) \hat{V}_{12} \varphi_{\alpha'_1} (\mathbf{q}_1) \varphi_{\alpha'_2} (\mathbf{q}_2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \hat{a}_{\alpha_1}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha_2}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha'_1} \hat{a}_{\alpha'_2}.$$

Diese Formel ist der Ausgangspunkt für den Aufbau konkreter Mehrelektronenmodelle des Kristalls.

§ 7. Mehrelektronenmodelle des Kristalls¹⁾

1. Eine exakte Lösung der Gleichungen (6,2) zu finden oder, wenn man die Lösung dieser Gleichungen vermeiden will, die Eigenwerte des Energieoperators (6,38) in der Darstellung der zweiten Quantelung zu bestimmen, ist praktisch genau so schwierig wie eine exakte Lösung der Ausgangsgleichung (1,5). Man muß deshalb Näherungsmethoden zu Hilfe nehmen. Bei der Wahl der Näherungsmethode treten Schwierigkeiten auf, da es bei dem vorliegenden Problem oft nicht klar ist, was man als kleinen Parameter ansehen kann, der die Anwendung der normalen Störungstheorie gestatten würde. Die Schwierigkeit besteht eben darin, daß die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht klein ist. Durch die Analyse des Energieoperators eines speziellen Systems kann man manchmal einen kleinen Zusatzterm von ihm abtrennen, der dann die Anwendung der Störungstheorie ermöglicht. (Dieser „kleine Zusatz“ stimmt jedoch nicht mit der Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen überein.)

Die beste Näherung, die in vielen Mehrelektronenmodellen Verwendung findet, besteht darin, daß man in der Entwicklung (6,1) nicht ein vollständiges System orthonormierter Funktionen $\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n} (\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n)$ benutzt, sondern in passender Weise abbricht und diese „abgebrochene“ Entwicklung wie eine vollständige behandelt²⁾. Man kann nun auf zwei Wegen vorgehen: entweder benutzt man in den antisymmetrischen Produkten (6,2) die Atomfunktionen als Eigenfunktionen und setzt die Gesamtheit der Zahlen $\alpha_1 \dots \alpha_n$ den Nummern der einzelnen Gitterpunkte des Kristallgitters gleich, oder aber man setzt für diese Funktionen die in der Einelektronentheorie abgeleiteten Wellenfunktionen der Elektronen im Gitter (4,15) ein. Wenn man diese zwei Wege mit den in der Quantenmechanik der Moleküle zur Lösung der Probleme angewandten Näherungsmethoden vergleicht, dann entspricht der erste der Methode der Atomfunktionen [HEITLER-LONDON (1927)] und der zweite der Methode der Molekülfunktionen (HUND-MULLIKEN).

¹⁾ BOGOLJUBOW (1949), BOGOLJUROW und TJABLIKOW (1949), WONSSOWSKI (1935, 1936, 1949, 1952), HEILIKMAN (1945), WONSSOWSKI und AGAFONOWA (1950), BONTSCH-BRUJEWITSCH-TJABLIKOW (1951).

²⁾ Über neuere Arbeiten hierzu berichtet SLATER, Rev. Mod. Phys. **25**, 199, 1953 (Anm. d. dtsh. Red.).

Verweilen wir bei der Methode der Atomfunktionen. In diesem Falle hat (6,2') folgende Form:

$$(7,1) \quad \psi_f = \psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = \sum_P (-1)^P P \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1 s_1) \dots \varphi_{\alpha_n}(\mathbf{r}_n s_n),$$

dabei stehen die Indizes α_i kurz für die Nummer (Vektor) des Gitterpunktes f (s. 4,4), die Drehimpulsquantenzahl l , die magnetische Quantenzahl m , sowie die Spinquantenzahl σ ; \mathbf{r}_i sind die Raumkoordinaten und s_i die Spinkoordinaten des i -ten Elektrons. Das Abbrechen der Entwicklung (6,1) bedeutet im vorliegenden Falle, daß als Funktionen $\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i s_i)$ die Wellenfunktionen des Valenzelektrons eines Atoms im Grundzustand, d. h. die für das niedrigste Energieniveau genommen werden sollen. Bei einem vollständigen Funktionensystem wäre es notwendig, auch die Funktionen sämtlicher angeregter Zustände zu berücksichtigen. Man müßte auch den kontinuierlichen Teil des Atomenergiespektrums einbeziehen. In Übereinstimmung mit dem Anwendbarkeitskriterium der normalen Theorie kleiner Störungen ist eine derartige Vernachlässigung der angeregten Zustände in der Entwicklung (6,1) nur dann berechtigt, wenn die „Aufspaltung“ der Energieniveaus der Atome im Kristall klein gegen den Abstand zwischen dem niedrigsten Energieniveau im Atom und dem ersten angeregten Niveau ist. Sonst muß man neben den Funktionen des niedrigsten Zustandes auch die Funktionen der angeregten Zustände einbeziehen. Die Berücksichtigung der angeregten Zustände macht die Rechnung erheblich komplizierter. Deshalb empfiehlt es sich, zunächst ausführlich den einfachsten Fall zu untersuchen, in dem nur die Funktionen des energetisch niedrigsten Atomzustandes berücksichtigt werden.

In der Entwicklung (6,1) nach den Wellenfunktionen (7,1) muß man alle durch das PAULI-Prinzip zugelassenen Produkte der Atomfunktionen berücksichtigen. In (6,1) gehen deshalb auch Glieder ein, in denen einige Funktionen $\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i s_i)$ bei gleichen Werten (f, l, m) sich nur in den σ_i unterscheiden. Diese Glieder entsprechen „polaren Zuständen“: an ein und demselben Gitterpunkt befinden sich gleichzeitig mehrere Elektronen. In der ersten von FRENKEL (1928) und HEISENBERG (1928) vorgeschlagenen Variante des Mehrelektronenmodells für den Kristall wurde die von HEITLER und LONDON (1927) auf das Problem des Wasserstoffmoleküls angewandte Methode verallgemeinert. Sie berücksichtigten nur „homöopolare Zustände“. In der Summe der Gleichung (6,1) bleiben dann nur Glieder mit verschiedenen (f, l, m) übrig. Somit hat in dieser sogenannten „Austauschnäherung“ jeder Gitterpunkt des Kristalls, genau wie das isolierte Atom, je ein Valenzelektron¹⁾.

Die Wellenfunktion des Systems hat also in der „polaren“ Näherung die Form:

$$(7,2) \quad \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_n s_n) = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n} a(\alpha_1 \dots \alpha_n) \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n).$$

¹⁾ Die Spinquantenzahlen σ_i können dabei natürlich entweder gleich oder verschieden sein.

Die Wellenfunktionen können in dieser Darstellung aus den Säkulargleichungen

$$(7,3) \quad \sum_{s_1 \dots s_n} \int \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^* (\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) [\hat{H} - E] \Psi(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = 0$$

bestimmt werden, wobei die Summation über die Spinkoordinaten zu erstrecken ist. Wir bemerken, daß die zu verschiedenen Gitterpunkten gehörenden Wellenfunktionen φ_{α_i} nicht exakt orthogonal sind. Auch ihre Produkte sind dann natürlich nicht genau orthogonal.

Allgemein ist:

$$(7,4) \quad \sum_{(s)} \int \varphi_{\alpha_i}^* (\mathbf{r} s) \varphi_{\alpha_j} (\mathbf{r} s) d\mathbf{r} = \delta_{\alpha_i \alpha_j} + \varepsilon S(\alpha_i \alpha_j),$$

wo $S(\alpha_i \alpha_j)$ das Maß für die Nichtorthogonalität und ε ein kleiner dimensionsloser Parameter ist. Je größer der Abstand zwischen den Ionen ist, um so weniger „überdecken“ sich die Wellenfunktionen im Integral (7,4) und um so kleiner ist folglich $\varepsilon S(\alpha_i \alpha_j)$. Wegen der unvollständigen Orthogonalität der Wellenfunktionen der Atome darf man nicht annehmen, daß Integrale vom Typ

$$\int \varphi_{\alpha_1}^* \dots \varphi_{\alpha_n}^* \varphi_{\alpha'_1} \dots \varphi_{\alpha'_n} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n,$$

$$\int \varphi_{\alpha_1}^* \dots \varphi_{\alpha_n}^* \hat{H} \varphi_{\alpha'_1} \dots \varphi_{\alpha'_n} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n,$$

die bei der Lösung der Säkulargleichungen (7,3) auftreten, stets verschwinden, wenn das System der Funktionen $\varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_n}$ sich vom System $\varphi_{\alpha'_1} \dots \varphi_{\alpha'_n}$ in nicht weniger als einer, zwei oder drei Funktionen unterscheidet. Dies führt zu beträchtlichen Komplikationen bei der Berechnung. Um sie zu vermeiden, läßt man einige Integrale mit sich überdeckenden Funktionen stehen, während andere ohne entsprechende Begründung als klein fallen gelassen werden¹⁾. Wie BOGOLJUBOW (1949) gezeigt hat, läßt sich diese Schwierigkeit dadurch umgehen, daß man orthogonale Funktionen θ_α einführt, die linear aus den Atomfunktionen zusammengesetzt sind:

$$(7,5) \quad \theta_\alpha = \sum_{\beta} U_{\alpha\beta} \varphi_\beta.$$

Damit nimmt die gesuchte Funktion (6,1) die Form

$$(7,6) \quad \Psi(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} b(\alpha_1 \dots \alpha_n) \theta_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n)$$

an, wo

$$(7,7) \quad \theta_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) = \sum_P (-1)^P \theta_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1 s_1) \dots \theta_{\alpha_n}(\mathbf{r}_n s_n)$$

ist und die Amplituden b aus den Säkulargleichungen

$$(7,8) \quad \sum_{s_1 \dots s_n} \int \theta_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^* (\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) [\hat{H} - E] \Psi(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = 0$$

bestimmt werden können.

¹⁾ Zur Berücksichtigung dieser Terme im Falle der Eielektronentheorie vgl. PARMENTER, Phys. Rev. **86**, 552, 1952 (Anm. d. dtsh. Red.).

Die Transformationsmatrix $|| U_{\alpha\beta} ||$ läßt sich als eine Reihe nach wachsenden Potenzen des kleinen Parameters ε darstellen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die mathematisch strenge Methode der schrittweisen Näherung anzuwenden¹⁾. Wir betonen jedoch, daß hiernit nur die Abweichung von der exakten Orthogonalität der Atomfunktionen streng berücksichtigt ist. Die ursprüngliche Näherung, welche auf dem Abbrechen der Entwicklung (6,1) oder (7,6) beruht, ist natürlich nicht verbessert.

Wir gehen nun zu der Darstellung der zweiten Quantelung über. Auf Grund des PAULI-Prinzips kann man für die Indizes α_i in (7,6) eine bestimmte Reihenfolge (s. § 6) festlegen. In der festgelegten Ordnung wird z. B. das System $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < \dots < \alpha_n$ der Zahlen $\alpha_1 \dots \alpha_n$ durch Angabe der Besetzungszahlen $n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_n}$, die in unserem Fall 1 oder 0 sind, vollständig bestimmt. Die Funktionen $b(\alpha_1 \dots \alpha_n)$ werden in die Wellenfunktionen der zweiten Quantelung (s. (6,5)) $(\dots n_{\alpha} \dots)$ transformiert, die aus einer Gleichung vom Typ (6,8) mit dem Energieoperator in der Darstellung der zweiten Quantelung (6,38) bestimmt werden können. Der Energieoperator hat hier folgende Form:

$$(7,9) \quad \hat{H} = U_0 + \sum_{(\alpha, \alpha')} L(\alpha, \alpha') \hat{a}_{\alpha}^+ \hat{a}_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1 \alpha_2; \alpha'_1 \alpha'_2} F(\alpha_1 \alpha_2, \alpha'_1 \alpha'_2) \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha_2}^+ \hat{a}_{\alpha'_2} \hat{a}_{\alpha'_1};$$

die FERMI-Amplituden \hat{a}_{α}^+ und \hat{a}_{α} genügen den Vertauschungsrelationen (6,32). Die in (7,9) auftretenden Matrixelemente sind durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$(7,10) \quad L(\alpha, \alpha') = \int \theta_{\alpha}^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + \sum_{(f)} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_f) \right] \theta_{\alpha'} d\mathbf{r},$$

$$(7,11) \quad F(\alpha_1 \alpha_2, \alpha'_1 \alpha'_2) = \iint \theta_{\alpha_1}^* \theta_{\alpha_2}^* V(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \theta_{\alpha'_1} \theta_{\alpha'_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Die Hauptaufgabe ist die Bestimmung der Eigenwerte des Energieoperators (7,9). Außerdem brauchen wir noch den Impulsoperator des Systems, der zu der Klasse der Einteilchenoperatoren gehört und somit die Gestalt:

$$(7,12) \quad \mathbf{P} = - \sum_{\alpha, \alpha'} \left(i \hbar \int \theta_{\alpha}^* \nabla_{\mathbf{r}} \theta_{\alpha'} d\mathbf{r} \right) \hat{a}_{\alpha}^+ \hat{a}_{\alpha'}$$

hat. BOGOLJUBOW (1949) hat gezeigt, wie man die Matrixelemente (7,10) und (7,11) in beliebiger Näherung mit Hilfe der Eielektronenfunktionen der Atome berechnen kann. Dabei wird die Transformationsmatrix $U_{\alpha\beta}$, wie schon bemerkt wurde, als Potenzreihe nach dem kleinen Parameter ε angesetzt. Als Resultat einer elementaren Rechnung gewinnt man:

$$(7,13) \quad q_{\alpha} = q_{\alpha} - \frac{\varepsilon}{2} \sum_{\alpha'} S(\alpha', \alpha) q_{\alpha'} + \frac{3}{8} \varepsilon^2 \sum_{\alpha'} \left\{ \sum_{\beta} S(\alpha', \beta) S(\beta, \alpha) \right\} q_{\alpha'} + \dots$$

oder auf Grund von (7,4)

¹⁾ Eine Methode zur strengen Orthogonalisierung s. LÖWDIN, J. Chem. Phys. 18, 365, 1950 (Anm. d. deutsch. Red.).

$$(7,14) \quad \theta_a = \varphi_a - \frac{1}{2} \sum_{(\alpha' \neq a)} \left(\int \varphi_{\alpha'}^* \varphi_a d\mathbf{r} \right) \varphi_{\alpha'} + \\ + \frac{3}{8} \sum_{\alpha'} \left\{ \sum_{(\beta \neq \alpha, \alpha')} \int \varphi_{\alpha'}^* \varphi_{\beta} d\mathbf{r} \int \varphi_{\beta}^* \varphi_a d\mathbf{r}' \right\} \varphi_{\alpha'} + \dots$$

Im Sonderfall einer s -Funktion nimmt (7,14) die Form an¹⁾:

$$(7,15) \quad \theta_f(\mathbf{r}) = \varphi_f(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{f' \neq f} \varphi_{f'}(\mathbf{r}) \int \varphi_{f'}(\mathbf{r}') \varphi_f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \\ + \frac{3}{8} \sum_{f'} \varphi_{f'}(\mathbf{r}) \sum_{(f'' \neq f, f')} \int \varphi_{f'}(\mathbf{r}') \varphi_{f''}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \int \varphi_{f''}(\mathbf{r}'') \varphi_f(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' + \dots$$

Setzt man (7,15) in (7,10) und (7,11) ein, so erhält man nach einer etwas langwierigen Rechnung mit einer Genauigkeit bis zu ε^2 den Ausdruck:

$$(7,16) \quad L(f, f') = \left[E_0 + \int (G(\mathbf{r}) - G_f(\mathbf{r})) \varphi_f^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \delta_{ff'} + (1 - \delta_{ff'}) \times \\ \times \left\{ \frac{1}{2} \int \left[G(\mathbf{r}) - G_f(\mathbf{r}) - \int \varphi_f^2(\mathbf{r}_1) (G(\mathbf{r}_1) - G_f(\mathbf{r}_1)) d\mathbf{r}_1 \right] \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_{f'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int \left[G(\mathbf{r}) - G_{f'}(\mathbf{r}) - \int \varphi_{f'}^2(\mathbf{r}_1) (G(\mathbf{r}_1) - G_{f'}(\mathbf{r}_1)) d\mathbf{r}_1 \right] \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_{f'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} + \\ + \frac{1}{8} \sum_{(g \neq f, f')} \int \varphi_g(\mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \times \int \varphi_g(\mathbf{r}) \varphi_{f'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \times \\ \times \left\{ 3 \int \varphi_f^2(\mathbf{r}) (G(\mathbf{r}) - G_f(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + 3 \int \varphi_{f'}^2(\mathbf{r}) (G(\mathbf{r}) - G_{f'}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \right. \\ \left. + 2 \int \varphi_g^2(\mathbf{r}) (G(\mathbf{r}) - G_g(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \dots \right\}$$

und einen noch umfangreicheren Ausdruck für $F(f_1 f_2, f'_1 f'_2)$, den BOGOLJUBOW (1949) angab. Aus (7,16) kann man leicht sehen, daß folgende Symmetriebeziehungen gelten:

$$(7,17) \quad L(f, f') = L(f', f);$$

ferner ist

$$(7,18) \quad F(f_1 f_2, f'_1 f'_2) = F(f'_1 f'_2, f_1 f_2) = F(f_1 f'_2, f'_1 f_2) = F(f_2 f_1, f'_2 f'_1).$$

Es ist wichtig, zu bemerken, daß die Ausdrücke $L(ff')$, $F(fg, f'g)$ und $F(gf, gf')$ für $f \neq f'$ klein von erster Ordnung in ε sind und daß $F(f_1 f_2, f'_1 f'_2)$ für $f_1 \neq f'_1$ und $f_2 \neq f'_2$ klein von zweiter Ordnung ist.

¹⁾ Die Atomfunktionen $\varphi_a(\mathbf{r}, s)$ sind das Produkt aus dem räumlichen Anteil $\varphi_{flm}(\mathbf{r})$ mit dem Spin-Anteil $\delta(s - \sigma)$ (bei der Näherung, in der die magnetische Wechselwirkung vernachlässigt wird). Die Spin-Funktionen sind automatisch orthogonal (delta-Funktionen), deshalb braucht man nur die Funktionen $\varphi_{flm}(\mathbf{r})$ zu orthogonalisieren, welche im Fall der s -Zustände wegen $l = m = 0$ gleich $\varphi_f(\mathbf{r})$ werden.

2. Zunächst wollen wir die Ergebnisse der Einelektronentheorie zurück- erhalten. Man überlegt sich sofort, daß sie im vorliegenden Falle in der Näherung starker Bindung (s. § 4) herauskommen werden, wenn die Wellen- funktion des Elektrons im Gitter als Reihenentwicklung nach den Atom- funktionen angesetzt wird. Läßt man die Wechselwirkungsglieder im Operator (7,9) weg, so besitzt die Wellengleichung in der Darstellung der zweiten Quantelung folgende Form:

$$(7,19) \quad \left\{ \sum_{(f, f', \sigma)} L(f, f') \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f'\sigma} - (E - U_0) \right\} C_0 = 0.$$

Weil alle Gitterpunkte gleichberechtigt sind, gilt

$$(7,20) \quad L(f, f') = L(f - f'),$$

wo

$$(7,21) \quad L(f) = \int \theta(\mathbf{r} - \mathbf{f}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + G(\mathbf{r}) \right] \theta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Ersetzt man in (7,19) die Operatoren $\hat{a}_{f\sigma}$ durch ihre Fourierentwicklung

$$(7,22) \quad \hat{a}_{f\sigma} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{(\mathbf{k})} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{f})} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}; \quad \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{(\mathbf{f})} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{f})} \hat{a}_{f\sigma},$$

so erhält man, wenn man auf Diagonalform bringt:

$$\sum_{(f, f', \sigma)} L(f, f') \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f'\sigma} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left\{ \sum_{(\mathbf{f})} L(\mathbf{f}) e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{f})} \right\} \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}\sigma}$$

und folglich für die Energie (bis auf eine additive Konstante)

$$(7,23) \quad E(\mathbf{k}) = \sum_{(\mathbf{f})} L(\mathbf{f}) e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{f})}.$$

Hier ist $L(\mathbf{f})$ unter Berücksichtigung von Gliedern bis einschließlich ε^2 :

$$(7,24) \quad L(\mathbf{f}) = \left\{ E_0 + \int [G(\mathbf{r}) - G_0(\mathbf{r})] \varphi^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \delta(\mathbf{f}) + \\ + [1 - \delta(\mathbf{f})] \int [G(\mathbf{r}) - G_0(\mathbf{r}) - \int \varphi^2(\mathbf{r}_1) (G(\mathbf{r}_1) - \\ - G_0(\mathbf{r}_1)) d\mathbf{r}_1] \varphi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{f}) d\mathbf{r}.$$

Aus (7,23) und (7,24) erkennt man, daß das gewonnene Resultat voll- ständig mit den Ergebnissen der gut bekannten Näherung der starken Bindung des Einelektronenmodells (s. § 4) übereinstimmt. Außerdem wird hier noch einmal die Inkonsistenz eines Elektronenmodells deutlich, in welchem die Elektronenwechselwirkung vollständig vernachlässigt wird.

3. BOGOLJUBOW und TJABLIKOW (1949) schlugen eine äußerst elegante Methode der Störungstheorie in Operatorform vor. Bei ihr wird der Energie- operator des Systems in Form einer Reihe nach Potenzen des kleinen Para- meters ε (s. (7,4)) angesetzt:

$$(7,25) \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{H}_1 + \varepsilon^2 \hat{H}_2.$$

Formt man den Ausdruck (7,9) unter Berücksichtigung der Vertauschungsrelation für die FERMI-Amplituden und der Symmetrieeigenschaften der Koeffizienten $L(f, f')$ und $F(f_1 f_2, f'_1 f'_2)$ (7,17) und (7,18) um, so findet man:

$$(7,26) \quad \hat{H}_0 = \sum_f \left[L(f, f) - \frac{1}{2} F(ff, ff) \right] N_f + \\ + \frac{1}{2} \sum_{f_1 f_2} F(f_1 f_2, f_1 f_2) N_{f_1} N_{f_2} + U_0,$$

$$(7,27) \quad \varepsilon \hat{H}_1 = \sum_{\substack{ff'\sigma \\ f \neq f'}} \hat{a}_{f\sigma}^+ \left[L(ff') + \sum_{\substack{f'' \\ f \neq f''}} F(ff'', f'f'') N_{f''} \right] \hat{a}_{f'\sigma}.$$

$$(7,28) \quad \varepsilon^2 \hat{H}_2 = \sum_{\substack{f_1 f_2 f'_1 f'_2; \sigma_1 \sigma_2 \\ f_1 \neq f'_1 f_2 \neq f'_2}} F(f_1 f_2, f'_1 f'_2) \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f'_2 \sigma_2} \hat{a}_{f'_1 \sigma_1}.$$

Die Gleichung für die „nullte“ Näherung wird dann:

$$(7,29) \quad (\hat{H}_0 - E) a = 0.$$

Diese Gleichung zeigt, daß die Energieniveaus der „nullten“ Näherung durch das System der Werte ... N_f^0 ... der Besetzungszahlen ... N_f ... bestimmt werden:

$$(7,30) \quad E_{\dots N_f^0 \dots} = \sum_f \left[L(ff) - \frac{1}{2} F(ff, ff) \right] N_f^0 + \\ + \frac{1}{2} \sum_{f_1 f_2} F(f_1 f_2, f_1 f_2) N_{f_1}^0 N_{f_2}^0 + U_0.$$

Diese Gesamtheiten enthalten im allgemeinen Falle die Zahlen N_f^0 , die gleich 0, 1, 2 sind und der Bedingung $\sum_{(f)} N_f^0 = n$ genügen. Die Größen N_f selbst hängen mit den $n_{f\sigma}$ und den FERMI-Amplituden $a_{f\sigma}$ über folgende Formeln zusammen:

$$(7,31) \quad N_f = \sum_{(\sigma)} n_{f\sigma} = \sum_{\sigma} \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma},$$

d. h. die Zahlen N_f geben die Zahl der Teilchen in den Zuständen Θ_f an (wenn man die Nichtorthogonalität der Atomfunktionen vernachlässigt, d. h. $\Theta_f = \varphi_f$ annimmt, gibt N_f die Gesamtzahl der Elektronen „verschiedenen“ Spins an einem Gitterpunkt des Kristalls an). Jedem solchen System ... N_f^0 ... entspricht eine Wellenfunktion der nullten Näherung von der Form $c(\dots n_{f\sigma} \dots) \prod_{(f)} \delta(N_f - N_f^0)$, wo $c(\dots n_{f\sigma} \dots)$ willkürliche Funktionen

der Zahlen $n_{f\sigma}$ sind. Das Energieniveau (7,30) der nullten Näherung ist also entartet. Zu ihm gehört die Gesamtheit der oben angeführten Funktionen. Naturgemäß wird das Niveau, bei dem alle Zahlen $N_f^0 = 1$ sind, das niedrigste sein (in der nullten Näherung). Lösungen dieses Typs werden ihrer Natur nach „quasihomöopolar“ genannt (sie sind nicht genau homöopolar, da sie

wegen der Benutzung der Funktionen Θ_a an Stelle von q_a eine geringe „Beimischung“ polarer Zustände enthalten). Niveaus jedoch, in denen es neben $N_f^0 = 1$ auch Zahlen $N_f^0 = 2$ und eine gleiche Anzahl mit dem Wert $N_f^0 = 0$ gibt, sind als angeregt zu betrachten. Man darf aber nicht vergessen, daß ein derartiges „diskretes“ Spektrum nur in nullter Näherung vorliegt. Wegen der Translationsinvarianz des Kristallgitters wird die Verteilung der Spins und der Elektronen (sowie der Doppelstellen und Löcher mit $N_f = 2$ bzw. $N_f = 0$) nicht örtlich zu verstehen sein. Infolge der Störung (durch die Elektronenwechselwirkung) werden die entarteten „nullten“ diskreten Niveaus aufgespalten. Die Größe dieser Aufspaltung wird durch die Integrale $L(f, f')$ und $F(f_1 f_2, f'_1 f'_2)$ bestimmt. Wenn das niedrigste Niveau der auf diese Weise entstandenen Bänder zum Band mit $N_f^0 = 1$ gehört, ist der vorliegende Kristall ein Halbleiter oder ein Isolator. In den energetisch tiefsten Zuständen fließt dann kein Strom, ein äußeres elektrisches Feld wird keine beschleunigende Wirkung ausüben. Wenn jedoch das tiefste Niveau einem Band mit Doppelstellen und Löchern zugeordnet ist, dann ist dieser Kristall ein Metall. Auf diesen Tatbestand werden wir unten ausführlich zurückkommen.

Zur Berücksichtigung des Einflusses der Glieder erster und zweiter Näherung (7,27) und (7,28) wenden wir eine Störungsrechnung an. Wir gehen jetzt auf die Operatormethode dieser Theorie ein, die von BOGOLJUBOW und TJABLJ-KOW (1949) vorgeschlagen wurde.

Die Funktionen a_0 der nullten Näherung bilden einen linearen Raum \mathcal{L}^1 . Wir führen den Projektionsoperator \hat{P} ein, welcher eine beliebige willkürliche Funktion a in den linearen Raum \mathcal{L} projiziert. Folglich gilt für die willkürliche Funktion a : $\hat{H}_0 \hat{P} a = E_0 \hat{P} a$. Die Funktion a kann man in folgender Weise als Summe darstellen:

$$a = \hat{P} a + (1 - \hat{P}) a = a_0 + a_1.$$

Mit dem Energieoperator (7,25) nimmt die Grundgleichung (1,5) die Form an:

$$(7,32) \quad (E - \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{H}_1 - \varepsilon^2 \hat{H}_2) \hat{P} a + (E - \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{H}_1 - \varepsilon^2 \hat{H}_2) a_1 = 0.$$

Multiplizieren wir nun (7,32) von links mit dem Operator \hat{P} und beachten dabei die Beziehungen

$$\hat{P}^2 = \hat{P}, \quad \hat{P} \hat{H}_0 = \hat{H}_0 \hat{P}, \quad \hat{P} (E - \hat{H}_0) a_1 = (E - \hat{H}_0) \hat{P} (1 - \hat{P}) a = 0,$$

so finden wir:

$$(7,33) \quad (E - \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \varepsilon^2 \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) \hat{P} a + \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 a_1 + \varepsilon^2 \hat{P} \hat{H}_2 a_1 = 0.$$

Schließlich subtrahieren wir (7,33) von (7,32) und erhalten

$$(7,34) \quad (E - \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{H}_1 - \varepsilon^2 \hat{H}_2 + \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 + \varepsilon^2 \hat{P} \hat{H}_2) a_1 + \\ + \varepsilon (\hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \hat{H}_1) \hat{P} a + \varepsilon^2 (\hat{P} \hat{H}_2 \hat{P} - \hat{H}_2) \hat{P} a = 0.$$

¹⁾ \mathcal{L} ist ein Unterraum der Lösungen von (7,29); s. z. B. (7,50): Lösungen mit $N_f = 1$ für alle f (Anm. d. dtsh. Red.).

Die Energie und den Zusatz a_1 zur Wellenfunktion setzen wir als Potenzreihe des kleinen Parameters ε an:

$$(7,35) \quad \begin{cases} E = E_0 + \varepsilon \Delta_0 + O(\varepsilon^2), \\ a_1 = \varepsilon K + \varepsilon^2 L + O(\varepsilon^3). \end{cases}$$

Unter Benutzung dieser Entwicklung zerfällt (7,34) in

$$(7,36) \quad \begin{cases} (E_0 - \hat{H}_0) K = (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) \hat{P} a, \\ (E_0 - \hat{H}_0) L = (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) \hat{P} a + (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 - \Delta_0) K. \end{cases}$$

Die Auflösung dieser Gleichungen liefert:

$$(7,37) \quad K = (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \hat{H}_1) \hat{P} a,$$

$$(7,38) \quad \begin{aligned} L = & (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{P} \hat{H}_2 \hat{P} - \hat{H}_2) \hat{P} a + \\ & + (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\Delta_0 + \hat{P} \hat{H}_1 - \hat{H}_1) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \hat{H}_1) \hat{P} a. \end{aligned}$$

Mit (7,35) nimmt die Gleichung (7,33) folgende Form an:

$$(7,39) \quad \begin{aligned} (E - E_0 - \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \varepsilon^2 \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) \hat{P} a - \varepsilon^2 \hat{P} \hat{H}_1 K - \varepsilon^3 \hat{P} \hat{H}_1 L - \\ - \varepsilon^3 \hat{P} \hat{H}_2 K + O(\varepsilon^4) = 0. \end{aligned}$$

Wir haben hier berücksichtigt, daß

$$(7,40) \quad (\hat{H}_0 - E_0) \hat{P} a = (\hat{H}_0 - E_0) a_0 = 0$$

ist. Weiter bemerken wir, daß

$$\hat{P} K = \hat{P} L = 0$$

ist, so daß wir schreiben können:

$$\begin{aligned} \hat{P} \hat{H}_1 K &= \hat{P} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) K, \\ \hat{P} \hat{H}_1 L &= \hat{P} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) L, \\ \hat{P} \hat{H}_2 K &= \hat{P} (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) K. \end{aligned}$$

Hiermit erhält die Gleichung (7,39) folgende Form:

$$\begin{aligned} (E - E_0) \hat{P} a = & \hat{P} \{ \varepsilon \hat{H}_1 + \varepsilon^2 \hat{H}_2 - \varepsilon^2 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) - \\ & - \varepsilon^3 (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) - \\ & - \varepsilon^3 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) + \\ & + \varepsilon^3 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 - \Delta_0) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) + \\ & + O(\varepsilon^4) \} \hat{P} a, \end{aligned}$$

wenn man die Ausdrücke (7,37) und (7,38) einführt. Daraus gewinnen wir zur Bestimmung der Wellenfunktion $a_0 = \hat{P}a$ die Gleichungen der ersten, zweiten und dritten Näherung:

$$(7,41) \quad (E - E_0) a_0 = \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} a_0,$$

$$(7,42) \quad (E - E_0) a_0 = \hat{P} \{ \varepsilon \hat{H}_1 + \varepsilon^2 \hat{H}_2 - \varepsilon^2 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \times \\ \times (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) \} \hat{P} a_0,$$

$$(7,43) \quad (E - E_0) a_0 = \hat{P} \{ \varepsilon \hat{H}_1 + \varepsilon^2 \hat{H}_2 - \varepsilon^2 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \times \\ \times (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) - \varepsilon^3 (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) - \\ - \varepsilon^3 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) + \\ + \varepsilon^3 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \Delta_0) \times \\ \times (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) \} \hat{P} a_0.$$

In allen Näherungen wurde die Wellengleichung auf eine Gleichung zurückgeführt, in welcher die Wellenfunktion dem Raum \mathcal{L} angehört. Deshalb kann man diese Gleichungen als „Projektion“ der Gleichungen (7,32) in den Raum \mathcal{L} betrachten.

Ebenso kann man eine Formel für schrittweise Näherungen zur Berechnung des Mittelwertes einer beliebigen dynamischen Variablen \hat{A} angeben. Definitionsgemäß ist:

$$\bar{A} = \int a^* \hat{A} a d\tau.$$

Setzen wir hier unter Berücksichtigung von (7,25) $a_0 + a_1$ ein, so erhalten wir:

$$\bar{A} = \int a_0^* \hat{A} a_0 d\tau + \varepsilon \int K^* \hat{A} a_0 d\tau + \varepsilon \int a_0^* \hat{A} K d\tau + \varepsilon^2 \int K^* \hat{A} K d\tau + \\ + \varepsilon^2 \int a_0^* \hat{A} L d\tau + \varepsilon^2 \int L^* \hat{A} a_0 d\tau + O(\varepsilon^3).$$

Bei Benutzung von (7,37) und (7,38) geht diese Gleichung über in¹⁾:

$$(7,44) \quad \bar{A} = (a_0^*, \hat{A} a_0) - \varepsilon (a_0^*, (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \hat{A} a_0) - \\ - \varepsilon (a_0^*, \hat{A} (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) a_0) + \\ + \varepsilon^2 (a_0^*, (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \hat{A} (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \times \\ \times (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) a_0) - \varepsilon^2 (a_0^*, (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \hat{A} a_0) - \\ - \varepsilon^2 (a_0^*, \hat{A} (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P})) + \\ + \varepsilon^2 (a_0^*, (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{H}_1 \hat{P} - \Delta_0) \times \\ \times (\hat{H}_2 - E_0)^{-1} \hat{A} a_0) + \varepsilon^2 (a_0^*, \hat{A} (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \Delta_0) \times \\ \times (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \hat{H}_1) a_0) + O(\varepsilon^3).$$

¹⁾ Hier und im folgenden wird die Abkürzung benutzt:

$$\int a^* \hat{A} a d\tau = (a^*, \hat{A} a).$$

Man sieht leicht, daß alle Glieder von der Ordnung ε an identisch verschwinden, wenn man in ihnen \hat{A} durch $\hat{P}\hat{A}\hat{P}$ ersetzt. Wir nehmen also die Substitution von \hat{A} durch $\hat{A} - \hat{P}\hat{A}\hat{P}$ vor und erhalten bis zu Gliedern der Ordnung ε^3 :

$$(7,44') \quad \bar{A} = (a_0^*, M(\hat{A})a_0),$$

wo

$$M(\hat{A}) = \hat{P}\hat{A}\hat{P} + D_+(\hat{A}) + D_-(\hat{A})$$

und

$$(7,45) \quad D_+(\hat{A}) = \hat{P} \left\{ -\varepsilon(\hat{H}_1 - \hat{P}\hat{H}_1\hat{P})(\hat{H}_0 - E_0)^{-1}(\hat{A} - \hat{P}\hat{A}\hat{P}) - \right. \\ \left. - \varepsilon^2(\hat{H}_2 - \hat{P}\hat{H}_2\hat{P})(\hat{H}_0 - E_0)^{-1}(\hat{A} - \hat{P}\hat{A}\hat{P}) + \right. \\ \left. + \varepsilon^2(\hat{H}_1 - \hat{P}\hat{H}_1\hat{P})(\hat{H}_0 - E_0)^{-1}(\hat{H}_1 - \hat{H}_1\hat{P} - \Delta_0)(\hat{H}_0 - E_0)^{-1}(\hat{A} - \hat{P}\hat{A}\hat{P}) + \right. \\ \left. - \frac{\varepsilon^2}{2}(\hat{H}_1 - \hat{P}\hat{H}_1\hat{P})(\hat{H}_0 - E)^{-1} \cdot (\hat{A} - \hat{P}\hat{A}\hat{P})(\hat{H}_0 - E)^{-1}(\hat{H}_1 - \hat{P}\hat{H}_1\hat{P}) \right\} \hat{P},$$

$$(7,46) \quad D_-(\hat{A}) = \{D_+(\hat{A})\}^+$$

ist.

Aus diesen Formeln erkennt man, daß der Mittelwert einer dynamischen Variablen, der mit der Gesamt-Wellenfunktion a zu bilden ist, gleich dem Mittelwert des „deformierten“ Operators $M(\hat{A})$ ist, der mit der Wellenfunktion a_0 des Raumes \mathcal{L} gewonnen wird. Es ist also nicht nötig, zur Berechnung dieser Mittelwerte die vollständige Wellenfunktion a zu bestimmen. Die Formel (7,45) vereinfacht sich in der ersten und zweiten Näherung beträchtlich, und zwar ist

in erster Näherung:

$$(7,47) \quad D_+(\hat{A}) = 0,$$

in zweiter Näherung:

$$(7,48) \quad D_+(\hat{A}) = -\hat{P}\varepsilon(\hat{H}_1 - \hat{P}\hat{H}_1\hat{P})(\hat{H}_0 - E_0)^{-1}(\hat{A} - \hat{P}\hat{A}\hat{P})\hat{P}.$$

Aus den Normierungsbedingungen der Gesamtfunktion a , d. h. $(a^*, a) = 1$ erhalten wir mit Hilfe von (7,35) und (7,37) folgende Normierungsbedingung für die Wellenfunktion der nullten Näherung:

$$(7,49) \quad (a_0^*, a_0) + \varepsilon^2(a_0^*, \hat{P}(\hat{H}_1 - \hat{P}\hat{H}_1\hat{P})(\hat{H}_0 - E_0)^{-1}(\hat{H}_1 - \hat{P}\hat{H}_1\hat{P})\hat{P}a_0) + O(\varepsilon^3) = 1.$$

4. Die oben dargestellte Variante der Störungstheorie kann jetzt auch zur Lösung der Gleichung (7,32) benutzt werden, in welcher der Energieoperator durch die Ausdrücke (7,26)–(7,28) gegeben ist. Im vorliegenden Falle haben die Wellenfunktionen in nullter Näherung folgende Form

$$(7,50) \quad a_0(\dots n_{f\sigma} \dots) = \Psi(\dots n_{f\sigma} \dots) \prod_{(f)} \delta(N_f - 1),$$

wo $\Psi(\dots n_{f\sigma} \dots)$ eine willkürliche Funktion der $n_{f\sigma}$ ist. Mit anderen Worten: die Elemente des linearen Raumes dieser Funktionen werden durch die Bedingung charakterisiert, daß alle Besetzungszahlen N_f gleich eins sind. In den Formeln (7,41)–(7,43) und (7,27), (7,28) treten folgende Ausdrücke auf:

$$(7,51) \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{P}; \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_2\sigma'_2}^+ \hat{a}_{f'_2\sigma'_2} \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{P}.$$

Zur Berechnung des ersten Ausdrucks (7,51) beachten wir:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} N_f - N_f \hat{a}_{f_1\sigma}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} &= \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \sum_{(\sigma)} \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} - \sum_{(\sigma)} \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} = \\ &= \sum_{(\sigma)} \{ \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} - \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \}. \end{aligned}$$

Aus den Vertauschungsrelationen (6,32) folgt hieraus:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} - \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} &= \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} + \\ &+ \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{a}_{f\sigma} + \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{a}_{f\sigma} + \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} + \\ &+ \hat{a}_{f\sigma}^+ (\hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f_1\sigma_1} - \delta(f-f_1) \delta(\sigma-\sigma_1)) \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} - \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} = \\ &= \delta(f-f_1) \delta(\sigma-\sigma_1) \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f\sigma} - \delta(f-f_1) \delta(\sigma-\sigma_1) \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1}. \end{aligned}$$

Diese Gleichung kann man schreiben:

$$(7,52) \quad \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} N_f - N_f \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} = [\delta(f-f_1) - \delta(f-f_1)] \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1}.$$

Wir betrachten jetzt die willkürlich vorgegebene Funktion a . Aus (7,52) erhalten wir:

$$\begin{aligned} a_0^*, \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} N_f a_0 - (a_0^*, N_f \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} a_0) &= \\ &= [\delta(f-f_1) - \delta(f-f_1)] (a_0^*, \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} a_0) = \\ &= [\delta(f-f_1) - \delta(f-f_1)] (a^*, \hat{P} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{P} a). \end{aligned}$$

Wegen:

$$N_f a_0 = a_0 \quad \text{und} \quad a_0^* N_f = a_0^*$$

ist aber:

$$[\delta(f-f_1) - \delta(f-f_1)] (a^*, \hat{P} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{P} a) = 0.$$

Nehmen wir hierbei $f = f_1$ an, so finden wir:

$$(a^*, \hat{P} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{P} a) = 0, \quad f_1 \neq f'_1,$$

und wegen der Willkürlichkeit der Funktion a :

$$(7,53) \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1} \hat{P} = 0, \quad \text{wenn } f_1 \neq f'_1 \text{ ist.}$$

Für $f_1 = f'_1$ ändert der Operator $\hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f'_1\sigma'_1}$ die Zahl N_{f_1} nicht, weil er nur die gleichzeitige Erzeugung des Spins σ'_1 im Zustand f_1 und Vernichtung des

Spins σ_1 in demselben Zustand bewirkt. Der Operator $\hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1\sigma_1}'$ ist mit dem Projektionsoperator \hat{P} vertauschbar, weil er jede quasihomöopolare Funktion wieder in eine solche überführt. Folglich können wir schreiben:

$$(7,54) \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1\sigma_1}' \hat{P} = \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1\sigma_1}' \hat{P}.$$

Die Berechnung des zweiten Ausdrucks in (7,51) wird in ähnlicher Weise vorgenommen und ergibt:

$$(7,55) \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}' \hat{a}_{f_1\sigma_1}' \hat{P} = 0 \quad (f_1 f_2) \neq (f_1' f_2').$$

Die symbolische Ungleichung $(f_1 f_2) \neq (f_1' f_2')$ bedeutet, daß das Punktepaar $(f_1' f_2')$ vom Paar $(f_1 f_2)$ verschieden ist ohne Rücksicht auf die Reihenfolge. Im Fall $(f_1 f_2) = (f_1' f_2')$ ist jedoch:

$$(7,56) \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}' \hat{a}_{f_1\sigma_1}' \hat{P} = \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}' \hat{a}_{f_1\sigma_1}' \hat{P}.$$

Zur Anwendung der Störungstheorie sind noch Ausdrücke der folgenden Form zu berechnen:

$$(7,57) \quad (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}' \hat{a}_{f_1\sigma_1}' \hat{P}$$

mit der Nebenbedingung:

$$(f_1 f_2) \neq (f_1' f_2').$$

Der Operator $\hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}' \hat{a}_{f_1\sigma_1}'$ vernichtet je ein Elektron mit dem Spin σ_1 bzw. σ_2 im Zustand f_1 bzw. f_2 und erzeugt gleichzeitig je ein Elektron mit den Spins σ_1 bzw. σ_2 im Zustand f_1' bzw. f_2' . In (7,57) wirkt der erwähnte Operator wegen des Faktors \hat{P} stets auf eine quasihomöopolare Wellenfunktion. Es entstehen also durch ihn „Löcher“ in den Zuständen f_1' , f_2' und gleichzeitig „Doppelbelegungen“ in den Zuständen f_1 , f_2 . Der Zuwachs der ungestörten Energie \hat{H}_0 beim Auftreten eines Komplexes von Löchern $f_1' f_2'$ und Doppelstellen $f_1 f_2$ im quasihomöopolaren Zustand ist nach (7,30) für ein Paar:

$$(7,58) \quad \Delta(f_1, f_1') = \frac{1}{2} [C(f_1, f_1) + C(f_1', f_1') - C(f_1, f_1') - C(f_1', f_1)]$$

und für zwei Paare:

$$(7,59) \quad \Delta(f_1 f_2; f_1' f_2') = \Delta(f_1, f_1') + \Delta(f_2, f_2') - C(f_1, f_2') - C(f_2, f_1'),$$

wo

$$C(f_1, f_2) = F(f_1 f_2; f_1 f_2).$$

Hiermit erhalten wir

$$(7,60) \quad \begin{aligned} (H_0 - E_0)^{-1} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}' \hat{a}_{f_1\sigma_1}' \hat{P} = \\ = \frac{1}{\Delta(f_1, f_2; f_1', f_2')} \hat{a}_{f_1\sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2\sigma_2}' \hat{a}_{f_1\sigma_1}' \hat{P} \end{aligned}$$

und entsprechend:

$$(7,61) \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f'_2 \sigma'_2}^+ \hat{a}_{f'_1 \sigma'_1}^+ (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} = \\ = \frac{1}{\Delta(f_1, f_2; f'_1, f'_2)} \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f'_2 \sigma'_2}^+ \hat{a}_{f'_1 \sigma'_1}^+.$$

Diese Formeln gestatten es nunmehr, die Ausdrücke für die verschiedenen Näherungen in klarer Form anzugeben.

Um die Gleichungen der ersten Näherung zu bekommen, multiplizieren wir (7,27) von rechts und von links mit dem Operator \hat{P} und finden unter Beachtung von (7,53):

$$(7,62) \quad \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} = 0.$$

Daraus erkennt man, daß die Gleichungen erster Näherung (7,41) sich von den Gleichungen nullter Näherung (7,40) nicht unterscheiden. Folglich wird die Entartung nicht aufgehoben. Man kann mit Hilfe von (7,44) leicht zeigen, daß der Mittelwert des Gesamtimpulses des Systems auch in dieser Näherung verschwindet.

Die Gleichung der zweiten Näherung (7,42) bekommt bei Benutzung von (7,62), (7,54), (7,27), (7,61) die Form:

$$(7,63) \quad (E - E_0) a_0 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{(f_1, f_2; f_2, f_1) \\ f_1 \neq f_2}} F(f_1, f_2; f_2, f_1) \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{a}_{f_2 \sigma_1} a_0 + \\ + \sum_{\substack{(f_1 f_2; f'_1 f'_2; \sigma_1 \sigma_2) \\ f_1 \neq f'_2; f_2 \neq f'_2}} \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ [L(f_1 f'_1) + \sum_{f''} F(f_1 f''; f'_1 f'') N_{f''}] \hat{a}_{f'_1 \sigma'_1} \times \\ \times \frac{1}{\Delta(f_2, f'_2)} \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ [L(f_2, f'_2) + \sum_{f''} F(f_2, f''; f'_2, f'') N_{f''}] \hat{a}_{f'_2 \sigma'_2} \hat{P} a_0.$$

Benutzen wir noch die Beziehungen:

$$N_{f''} \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{P} = \hat{a}_{f_1 \sigma_2} N_{f''} \hat{P} = \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{P} \quad (f'' \neq f_1); \\ N_{f_1} \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{P} = \sum_{(\sigma)} \hat{a}_{f_1 \sigma}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma} \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{P} = - \sum_{(\sigma)} \hat{a}_{f_1 \sigma}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma} \hat{a}_{f_1 \sigma} \hat{P} = \\ = \sum_{(\sigma)} [\hat{a}_{f_1 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma}^+ - \delta(\sigma_2 - \sigma)] \hat{a}_{f_1 \sigma} \hat{P} = \hat{a}_{f_1 \sigma_2} (N_{f_1} - 1) \hat{P} = 0, \\ \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ N_{f''} = \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \quad (f'' \neq f_1); \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ N_{f_1} = 0$$

sowie

$$\hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_1} \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{P} = \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ [\delta(\sigma_1 - \sigma_2) - \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_1}] \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{P} = \\ = \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1} \hat{P} \delta(\sigma_1 - \sigma_2) + \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{a}_{f_2 \sigma_1} \hat{P},$$

so läßt sich die Gleichung der zweiten Näherung (7,42) endgültig in folgender Gestalt schreiben:

$$(7,64) \quad (E - E^{(0)}) a_0 = \sum_{\substack{(f_1 f_2, \sigma_1 \sigma_2) \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1 f_2) \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{a}_{f_2 \sigma_1} a_0.$$

Hier haben wir die folgenden abkürzenden Bezeichnungen eingeführt:

$$(7,65) \quad E^{(0)} = E_0 - \sum_{\substack{f_1 f_2 \\ (f_1 \neq f_2)}} [L(f_1 f_2) + \sum_{f'' (\neq f_2)} F(f_1, f''; f_2, f'')] \times \\ \times [L(f_2 f_1) + \sum_{f'' (\neq f_1)} F(f_2, f''; f_1, f'')] \frac{1}{\Delta(f_1 f_2)}, \\ I(f_1 f_2) = \frac{1}{2} F(f_1 f_2; f_2 f_1) - \frac{1}{\Delta(f_1, f_2)} [L(f_1 f_2) + \sum_{f'' (\neq f_1)} F(f_1, f''; f_2, f'')] \times \\ \times [L(f_2, f_1) + \sum_{f'' (\neq f_1)} F(f_2, f''; f_1, f'')].$$

Aus (7,44) finden wir, daß der Mittelwert des Operators des Gesamtimpulses des Systems auch in der zweiten Näherung verschwindet.

Man kann zeigen, daß die Gleichungen in zweiter Näherung nach der Methode von BOGOLJUBOW und TJABLIKOW genau mit den Ergebnissen des Austausch-Mehrelektronenmodells von FRENKEL und HEISENBERG übereinstimmen. Natürlich liefert die Methode von BOGOLJUBOW und TJABLIKOW, welche die nicht vollständige Orthogonalität der Elektronenfunktionen der Atome berücksichtigt, einen genaueren Ausdruck für die in die Systemenergie eingehenden Austauschintegrale.

Um das zu zeigen, führen wir an Stelle der FERMI-Amplituden die BOSE-Amplituden $\hat{b}_{f\sigma}$ ein, welche mit den $\hat{a}_{f\sigma}$ in folgender Weise zusammenhängen:

$$(7,66) \quad \hat{a}_{f\sigma} = \eta_{f\sigma} \hat{b}_{f\sigma}; \quad \hat{a}_{f\sigma}^+ = \hat{b}_{f\sigma}^+ \eta_{f\sigma},$$

wo

$$(7,67) \quad \eta_{f\sigma} = \prod_{(f', \sigma') < (f, \sigma)} (1 - 2 n_{f' \sigma'})$$

die WIGNERSche Vorzeichenfunktion ist.

Man sieht leicht, daß

$$(7,68) \quad \hat{b}_{f\sigma}^+ \hat{b}_{f\sigma} = \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} = n_{f\sigma}.$$

Außerdem besteht wegen der quasihomöopolaren Näherung für die Amplituden $\hat{b}_{f\sigma}$ die Bedingung:

$$(7,69) \quad \sum_{(\sigma)} \hat{b}_{f\sigma}^+ \hat{b}_{f\sigma} = 1.$$

Zur Definition der WIGNERSchen Funktionen sind die Indizes (f, σ) in bestimmter Reihenfolge zu ordnen. Wir setzen fest, daß $(f', \sigma') < (f, \sigma)$, wenn $f' < f$ und $(f, \sigma') < (f, \sigma)$, wenn $\sigma' < \sigma$ ist. Dann kann man schreiben

$$\hat{a}_{f, -\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f, \frac{1}{2}} = \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ \eta_{f, -\frac{1}{2}} \eta_{f, \frac{1}{2}} \hat{b}_{f, \frac{1}{2}}$$

und

$$\eta_{f, -\frac{1}{2}} [1 - 2 n_{f, -\frac{1}{2}}] = \eta_{f, \frac{1}{2}};$$

Daraus erhalten wir

$$\hat{a}_{f,-\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f,\frac{1}{2}} = \hat{b}_{f,-\frac{1}{2}}^+ \left[1 - 2 n_{f,-\frac{1}{2}} \right] \hat{b}_{f,\frac{1}{2}} = \left[1 - 2 \left(n_{f,-\frac{1}{2}} - 1 \right) \right] \hat{b}_{f,-\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f,\frac{1}{2}}.$$

Aus der Definition der Operatoren $\hat{b}_{f,\sigma}$ und $\hat{b}_{f,\sigma}^+$ folgt¹⁾

$$\hat{b}_{f,-\frac{1}{2}}^+ F \left(n_{f,-\frac{1}{2}} \right) = \sqrt{n_{f,-\frac{1}{2}}} F \left(n_{f,-\frac{1}{2}} - 1 \right),$$

wo $F(n_{f\sigma})$ eine willkürliche Funktion der Zahlen $n_{f\sigma}$ ist. Auf Grund von $n_{f\sigma} = 0, 1$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \left[1 - 2 \left(n_{f,-\frac{1}{2}} - 1 \right) \right] \hat{b}_{f,-\frac{1}{2}}^+ F \left(n_{f,-\frac{1}{2}} \right) &= \\ &= \left[1 - 2 \left(n_{f,-\frac{1}{2}} - 1 \right) \right] \sqrt{n_{f,-\frac{1}{2}}} F \left[n_{f,-\frac{1}{2}} - 1 \right] = \\ &= \sqrt{n_{f,-\frac{1}{2}}} F \left[n_{f,-\frac{1}{2}} - 1 \right] = \hat{b}_{f,-\frac{1}{2}}^+ F \left(n_{f,-\frac{1}{2}} \right), \end{aligned}$$

und hieraus folgt wegen der Willkür von $F(n_{f\sigma})$:

$$\left[1 - 2 \left(n_{f,-\frac{1}{2}} - 1 \right) \right] \hat{b}_{f,-\frac{1}{2}}^+ = \hat{b}_{f,-\frac{1}{2}}^+.$$

Als Resultat erhalten wir:

$$(7,70) \quad \hat{a}_{f,-\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f,\frac{1}{2}} = \hat{b}_{f,-\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f,\frac{1}{2}}$$

und analog

$$(7,71) \quad \hat{a}_{f,\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f,-\frac{1}{2}} = \hat{b}_{f,\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f,-\frac{1}{2}}.$$

Nach (7,64) hat der Energieoperator in zweiter Näherung bis auf das additive Glied $E^{(0)}$ nach Ausführung der Summation über die Spinkoordinaten folgende Form:

$$\begin{aligned} (7,72) \quad \hat{H} = & - \sum_{\substack{f_1, f_2 \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1, f_2) \left[\hat{a}_{f_1,-\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_1,-\frac{1}{2}} \hat{a}_{f_2,-\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_2,-\frac{1}{2}} + \right. \\ & \cdot \hat{a}_{f_1,-\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_1,\frac{1}{2}} \hat{a}_{f_2,\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_2,-\frac{1}{2}} + \hat{a}_{f_1,\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_1,-\frac{1}{2}} \hat{a}_{f_2,-\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_2,\frac{1}{2}} + \\ & \left. + \hat{a}_{f_1,\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_1,\frac{1}{2}} \hat{a}_{f_2,\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_2,\frac{1}{2}} \right]. \end{aligned}$$

Unter Benutzung von (7,68), (7,70) und (7,71) geht diese Gleichung über in:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{\substack{f_1, f_2 \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1, f_2) \left[\hat{b}_{f_1,-\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_1,-\frac{1}{2}} \hat{b}_{f_2,-\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_2,-\frac{1}{2}} + \hat{b}_{f_1,\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_1,\frac{1}{2}} \hat{b}_{f_2,\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_2,\frac{1}{2}} \right. \\ & \left. + \hat{b}_{f_1,-\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_1,\frac{1}{2}} \hat{b}_{f_2,\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_2,-\frac{1}{2}} + \hat{b}_{f_1,\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_1,-\frac{1}{2}} \hat{b}_{f_2,-\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_2,\frac{1}{2}} \right]. \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. auch Formel (23) bei BECKER und LEIBFRIED, Z. Phys. **125**, 347, 1948 (Ann. d. dtsh. Red.).

Mit den Bezeichnungen:

$$(7,73) \quad \hat{b}_{f, \frac{1}{2}}^+ = \hat{\varphi}_f^+, \quad \hat{b}_{f, \frac{1}{2}} = \hat{\varphi}_f; \quad \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ = \hat{\psi}_f^+, \quad \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}} = \hat{\psi}_f$$

erhalten wir wegen (7,69) endgültig:

$$(7,74) \quad \hat{H} = E^{(0)} - \sum_{\substack{f_1, f_2 \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1, f_2) + \\ + \sum_{\substack{f_1, f_2 \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1, f_2) (\hat{\psi}_{f_1}^+ \hat{\varphi}_{f_2}^+ - \hat{\varphi}_{f_1}^+ \hat{\psi}_{f_2}^+) (\hat{\psi}_{f_1} \hat{\varphi}_{f_2} - \hat{\varphi}_{f_1} \hat{\psi}_{f_2}).$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem Energieoperator des normalen Austauschmodells überein. Das Austauschintegral lautet nach (7,65), (7,16):

$$(7,75) \quad I(f_1, f_2) = \frac{1}{2} \int \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_2) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\ - \frac{1}{2} \int \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_1) [\varphi_{f_2}^2(\mathbf{r}_2) + \varphi_{f_1}^2(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2} \left[\int \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^2 \int \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left[\frac{\varphi_{f_1}^2(\mathbf{r}_1) + \varphi_{f_2}^2(\mathbf{r}_2)}{2} \right] \times \\ \times \left[\frac{\varphi_{f_1}^2(\mathbf{r}_2) + \varphi_{f_2}^2(\mathbf{r}_1)}{2} \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{\Lambda(f_1 f_2) \Lambda(f_2 f_1)}{\Lambda(f_1 f_2)},$$

wo

$$\Lambda(f_1 f_2) = \int \{ \tilde{V}(\mathbf{r}) - \tilde{U}_{f_1}(\mathbf{r}) - \int \varphi_{f_1}^2(\mathbf{r}_1) [\tilde{V}(\mathbf{r}_1) - \\ - \tilde{U}_{f_1}(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 \} \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \\ \tilde{V}(\mathbf{r}) = \sum_{(f)} \tilde{U}_f(\mathbf{r}); \quad \tilde{U}_f(\mathbf{r}) = U_f(\mathbf{r}) - \int \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_f^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

In der normalen Austauschtheorie hat das Integral $I(f_1, f_2)$ eine etwas andere Form, und zwar:

$$(7,76) \quad I(f_1, f_2) = \frac{1}{2} \int \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_2) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\ - \frac{1}{2} \int [\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{f}_1) + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{f}_2)] \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ + \frac{1}{2} \Phi(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2) \left[\int \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^2.$$

Es muß hier darauf hingewiesen werden, daß die Größe und das Vorzeichen des Austauschintegrals mit großer Vorsicht bestimmt werden müssen¹⁾. Nach

¹⁾ Vgl. hierzu Rev. Mod. Phys. **25**, Heft 1, 1953; insbesondere die Arbeit von VAN VLECK (Anm. d. dtsh. Red.).

(7,75) ist dieses Integral in der exakteren Theorie wesentlich komplizierter als man üblicherweise annimmt, wenn man weitgehende Schlüsse auf die Abhängigkeit dieses Integrals von den interatomaren Abständen zieht usw. Wie WONSSOWSKI (1947) schon früher bemerkte, sind diese Folgerungen nicht genügend begründet.

Man kann die dargelegte Störungsmethode weiter entwickeln und die dritte Näherung für den Energieoperator (7,43) und den Operator des Gesamtimpulses (7,45) berechnen. Es stellt sich dabei heraus, daß der Mittelwert des Gesamtimpulses wegen des Anteils polarer Zustände sogar dann nicht verschwindet, wenn sich das System im quasihomöopolaren Zustand befindet.

Der Ausdruck für den Energieoperator hat dieselbe Form wie bei der zweiten Näherung, nur tritt zum Austauschintegral ein additives Korrekturglied hinzu.

5. Den Fall, in welchem nicht die quasihomöopolaren, sondern die polaren Zustände die tiefsten sind, untersuchen wir mit einer etwas anderen von WONSSOWSKI (1935, 1936, 1949) angegebenen Varianten des polaren Mehr-Elektronenmodells. Wir setzen wie oben die Wellenfunktion in Form der Reihe (7,2) an, wobei wir uns wieder auf s -Zustände einzelner Atome beschränken. Die Indizes $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_N$ im Ausdruck (7,1) teilen wir in vier Gruppen: die Zahlen f_1, f_2, \dots, f_s geben die Nummern der s -Gitterpunkte an, an denen sich je zwei Valenzelektronen mit entgegengesetzt orientierten Projektionen des Spinmomentes („Doppelbelegungen“) befinden, die Zahlen g_1, g_2, \dots, g_s die Nummern der s -Gitterpunkte, an denen sich überhaupt keine Valenzelektronen („Löcher“) befinden, h_1, h_2, \dots, h_t sind die Nummern der t -Gitterpunkte, an denen sich je ein Elektron mit rechter Spinprojektion („einfache rechte“) befinden, und endlich sind k_1, k_2, \dots, k_u die Nummern der u -Gitterpunkte mit je einem Valenzelektron, dessen Spinprojektion Linksorientierung („einfache linke“) hat. Die Zahl s der Doppelstellen ist gleichzeitig die Zahl der Löcher. Zur Festlegung der Elektronenverteilung genügt es, drei dieser Zahlenreihen anzugeben, die vierte ist dann mit bestimmt. Diese drei Zahlenreihen kann man als dynamische Variable unseres Elektronensystems mit Wechselwirkung wählen. Die Amplituden a in (7,2) werden Funktionen dieser Zahlen sein. Man kann leicht zeigen, daß die Säkulargleichungen (7,3) in diesem Falle folgendermaßen aussehen:

$$\begin{aligned}
 (7,77) \quad & \left\{ E' - s(A + D) - \left[\sum_{f < f'} (B_{ff'} - I_{ff'}) + \sum (B_{gg'} - I_{gg'}) - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \sum_{f, g} (B_{fg} - I_{fg}) \right] \right\} a(fgh) + \sum_{h, k} I_{hk} [a(T_{hk} | fgh) - a(fgh)] : \\
 & + \sum_{f, g} I_{fg} [a(T_{fg} | fgh) - a(fgh)] - \sum_{f, p} \beta'_{fp} a(T_{fp} | fgh) + \sum_{g, p} \beta''_{gp} a(T_{gp} | fgh) + \\
 & - \sum_{h, k} \gamma_{hk} [a(S_{h \rightarrow f, k \rightarrow g} | fgh) - a(S_{k \rightarrow f, h \rightarrow g} | fgh)] : - \sum_{f, g} \delta_{fg} [a(S_{f \rightarrow h, g \rightarrow k} | fgh) - \\
 & - a(S_{f \rightarrow k, g \rightarrow h} | fgh)] = 0;
 \end{aligned}$$

Die Größe E' stimmt bis auf eine additive Konstante mit der Energie E des Systems überein:

$$(7,78) \quad E' = E - N E_0 - C - \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} B_{qq'} + \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} I_{qq'}.$$

E_0 ist die ungestörte Energie des s -Zustandes des isolierten Atoms, C ist die Gesamtheit aller quasiklassischen Energien. A ist die Energie der elektrostatischen Abstoßung zweier Valenzelektronen an einer Doppelstelle:

$$(7,79) \quad A = \int \varphi^2(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

$B_{qq'}$ ist elektrostatische Energie zweier Elektronen an verschiedenen Gitterpunkten:

$$(7,80) \quad B_{qq'} = \int \varphi_q^2(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_{q'}^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}.$$

Für $s = 1$ und $s = 2$ stimmt diese Gruppe von Integralen in (7,77) mit den entsprechenden Ausdrücken (7,58) und (7,59) in unseren früheren Bezeichnungen überein und gibt den infolge der Bildung von Doppelstellen und Löchern für die entarteten Niveaus eingetretenen Energiezuwachs an. Die darauf folgenden Integrale in (7,77) entsprechen Elektronenübergängen. $I_{qq'}$ ist das bekannte Austauschintegral [s. Formel (7,75) oder (7,76)] zwischen den „einfachen“ Gitterpunkten. Das Integral β'_{fp} , für einen Elektronenübergang vom Gitterpunkt f zum Gitterpunkt p , lautet:

$$(7,81) \quad \begin{aligned} \beta'_{fp} &= \beta_{fp}^{(0)} + \sum_{f_1 \dots f_{s-1}} \beta'_{fp} f_i - \sum_{g_1 \dots g_s} \beta'_{fp} g_i; \\ \beta''_{gp} &= \beta_{gp}^{\prime\prime(0)} + \sum_{f_1 \dots f_s} \beta_{gp}^{\prime\prime} f_i - \sum_{g_1 \dots g_{s-1}} \beta_{gp}^{\prime\prime} g_i, \end{aligned}$$

wo

$$\begin{aligned} \beta_{fp}^{(0)} &= \int \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) \left[\sum_{q(\neq p)} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) + \sum_q v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r}; \\ \beta_{gp}^{\prime\prime(0)} &= - \int \varphi_g(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) \left[\sum_{q(\neq p)} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{q(\neq p)} v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_p^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \beta'_{pq} &= \int \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}; \\ \beta_{gpq}^{\prime\prime} &= - \int \varphi_g(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned}$$

ist. Man darf demnach also, streng genommen, nicht voraussetzen, daß die „kinetischen Energien“ β'_{fp} bzw. $\beta_{gp}^{\prime\prime}$ des Übergangs von Doppelstellen bzw. Löchern nur von den zwei Koordinaten f , p oder g und p abhängen (p ist hier die Nummer eines einfachen Gitterpunktes, unabhängig von der Spinrichtung). Ist aber die Zahl s klein, so ist auch der Beitrag der beiden letzten Summen in (7,81) klein und die Größen β' und β'' sind praktisch gleich ihren asymptotischen Werten $\beta^{(0)}$ und $\beta^{\prime\prime(0)}$. Unten werden nur diese asymptotischen Werte der Übergangsintegrale betrachtet.

Die Entstehung von Doppelstellen und Löchern aus zwei einfachen Gitterpunkten, einem „rechten“ h und einem „linken“ k wird durch das Integral γ_{hk} beschrieben; es ist

$$(7,82) \quad \gamma_{hk} = \gamma_{hk}^{(0)} + \sum_{f_1 \dots f_{s+1}} \gamma_{hkf_i} - \sum_{g_1 \dots g_{s+1}} \gamma_{hkg_i},$$

wo

$$\gamma_{hk}^{(0)} = \int \varphi_h(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \left[\sum_{q(\neq k)} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) + \sum_{q(\neq k)} v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') \right] d\mathbf{r}$$

und

$$\gamma_{hkg} = \int \varphi_h(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_g^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Das Integral δ_{fg} schließlich beschreibt den Zerfall einer Doppelstelle f und eines Loches g in zwei einfache Gitterpunkte — einen „rechten“ und einen „linken“; es ist:

$$(7,83) \quad \delta_{fg} = \delta_{fg}^{(0)} + \sum_{f_1 \dots f_{s+1}} \delta_{fgf_i} - \sum_{g_1 \dots g_{s+1}} \gamma_{fgg_i},$$

wo

$$\delta_{fg}^{(0)} = \int \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_g(\mathbf{r}) \left[\sum_{q(\neq g)} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) + \sum_{q(\neq g)} v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') \right] d\mathbf{r}$$

und

$$\delta_{fgg} = \int \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_g(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_g^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Das Symbol $T_{qq'}$ ist der Operator der Vertauschung der Koordinaten q und q' in der Funktion $a(fgh)$, das Symbol $S_{h \rightarrow f, k \rightarrow g}$ bezeichnet einen Operator, der gleichzeitig einen einfachen rechten Gitterpunkt h in eine Doppelstelle f und einen einfachen linken Gitterpunkt k in ein Loch g verwandelt. D endlich ist die Summe der Austauschintegrale für einen Gitterpunkt:

$$\sum_{q'} I_{qq'} = D.$$

6. Die Lösung dieser Gleichungen ist im allgemeinen Fall wegen großer mathematischer Schwierigkeiten praktisch nicht möglich. Eine Analyse dieser Gleichungen liefert jedoch in einigen Grenzfällen neue Angaben über die Eigenschaften des Systems der in Wechselwirkung miteinander stehenden Elektronen im Kristall. Es läßt sich z. B. im Fall großer Polarisationsenergie A , in dem man also die Größen B , I , β , γ , δ als klein gegen A ansehen und also die Lösung der Gleichung (7,77) als Reihe nach Potenzen dieser kleinen Größen ansetzen kann, zeigen, daß die Zustände des Elektronensystems in zwei Klassen zerfallen. Die erste Zustandsklasse liegt in der Nähe der Zustände, die beim Austauschmodell als quasihomöopolar bezeichnet wurden und die wir schon oben bei der Besprechung der Methode von BOGOLJUBOW kennengelernt haben. Natürlich gibt es in diesen Zuständen eine „Beimischung“ polarer Zustände, da die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung von Doppelstellen bzw. Löchern nicht verschwindet ($\gamma_{hk} \neq 0$). Die entsprechenden Amplituden in der Entwicklung (7,2) sind aber für diese Beimischung kleine Größen der Ordnung γ/A usw. Zur Illustration betrachten

wir als einfachstes Modell eine lineare Kette aus N Atomen, in der an einem Gitterpunkt ein Elektron mit Rechts-Spin liegt, während sich an den anderen Gitterpunkten Elektronen mit Links-Spin befinden. Jeder ungestörte nichtpolare Zustand dieses Modells ist vollständig durch die Angabe der Nummer h des einzigen Gitterpunktes mit Rechts-Spin bestimmt. Deshalb ist die entsprechende Wellenfunktion einfach gleich $a_0(h)$. Von den polaren Zuständen werden in erster Näherung nur solche Funktionen $a_1(f, g)$ nicht verschwinden, bei denen die Gitterpunkte f und g unmittelbare Nachbarn sind, d. h. $f, f \pm 1$. Dieser Zustand kann offensichtlich nur aus zwei nichtpolaren Zuständen $a_0(f)$ und $a_0(f + 1)$ entstehen. Auf Grund der allgemeinen Störungstheorie muß der Zusammenhang zwischen diesen Funktionen linear sein. Aus (7,77) finden wir wirklich näherungsweise:

$$(7,84) \quad a_1(f, f + 1) = \frac{\gamma}{A} [a_0(f + 1) - a_0(f)],$$

$$(7,85) \quad a_1(f + 1, f) = \frac{\gamma}{A} [a_0(f) - a_0(f + 1)].$$

Daß $\gamma \ll A$ ist, geht daraus hervor, daß die Amplituden der polaren Zustände $a_1(f, f \pm 1)$ kleiner sind als die der ursprünglichen nichtpolaren Zustände. Geht man nunmehr zu den polaren Funktionen $a_1(f, g)$ über, für welche $|f - g| > 1$ ist, dann stellen sich diese als klein gegen die eben betrachteten „Nachbar“-Funktionen heraus. Man kann sich davon überzeugen, indem man die Gleichung (7,77) auf die Funktionen $a_1(f, g)$ anwendet:

$$(7,86) \quad [E' - A + B(|f - g|)] a_1(f, g) = \\ = \beta' [a_1(f + 1, g) + a_1(f - 1, g)] + \beta'' [a_1(f, g + 1) + a_1(f, g - 1)] \\ |f - g| > 1.$$

Im Fall von „Nachbarn“ lauten die Gleichungen (7,86):

$$(7,87) \quad [\varepsilon - A + B_1] a_1(f + 1, f) = \\ = \beta'_1 a_1(f + 2, f) + \beta''_1 a_1(f + 1, f - 1) + J a_1(f, f + 1) + \\ + \gamma [a_0(f + 1) - a_0(f)],$$

$$(7,88) \quad [\varepsilon - A + B_1] a_1(f, f + 1) = \\ = \beta'_1 a_1(f - 1, f + 1) + \beta''_1 a_1(f, f + 2) + J a_1(f + 1, f) + \\ + \gamma [a_0(f) - a_0(f + 1)],$$

wobei β'_1 und β''_1 die Werte des Übergangsintegrals für $|f - g| = 1$ sind. Die Gleichungen (7,87) und (7,88) geben für große A die schon bekannten Formeln (7,84) und (7,85). Zur Lösung der Gleichung (7,86) erinnern wir daran (s. § 5), daß ein System von Elektronen mit Wechselwirkung im Kristall wegen der Translationsinvarianz stets einen Gesamtquasimpuls besitzt. Wir setzen deshalb die Lösung von (7,86) in der Form an:

$$(7,89) \quad a_1(f, g) = e^{i\omega f} b(f - g).$$

Andererseits erhalten wir nach WONSSOWSKI und SCHUR (1948) aus der normalen Austauschtheorie

$$(7,90) \quad a_0(f) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\omega f}.$$

Hiermit gehen dann (7,84) und (7,85) in

$$(7,91) \quad b_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\gamma}{A} (1 - e^{i\omega}), \quad b_{-1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\gamma}{A} (e^{i\omega} - 1)$$

über. Setzen wir (7,89) in (7,86) ein, so bekommen wir:

$$(7,92) \quad (E' - A + B_k) b_k = (\beta' e^{i\omega} + \beta'') b_{k+1} + (\beta' e^{-i\omega} + \beta'') b_{k-1}.$$

Es möge zunächst $1 < k < n$ sein; dann finden wir nach (7,92) für den Fall $k = 2$:

$$(7,93) \quad (E' - A + B_2) b_2 = (\beta' e^{i\omega} + \beta'') b_3 + (\beta' e^{-i\omega} + \beta'') b_1.$$

Der linke Teil dieser Gleichung ist in erster Näherung $-A b_2$. Nehmen wir an, daß die b_k mit wachsendem k abnehmen, so muß das größte Glied in der Formel für b_2 nach (7,93) folgende Form haben:

$$b_2 = -\frac{1}{A} (\beta' e^{i\omega} + \beta'') b_1.$$

(7,92) hat weiter für $k = 3$ die Form:

$$[E' - A + B_2] b_3 = (\beta' e^{i\omega} + \beta'') b_4 + (\beta' e^{-i\omega} + \beta'') b_2,$$

aus der wir in derselben Näherung erhalten:

$$b_3 = \frac{1}{A^2} (\beta' e^{-i\omega} + \beta'')^2 b_1.$$

Setzt man diesen Ausdruck unmittelbar in (7,93) ein, dann zeigt es sich, daß die Berücksichtigung des Gliedes mit b_3 wirklich zu b_2 eine Korrektur liefert, die von höherer Ordnung klein ist. Damit ist die Voraussetzung gerechtfertigt, daß die b_k mit wachsendem k abnehmen.

So erhalten wir für alle durch die Ungleichung $1 < k < n$ beschränkten k :

$$(7,94) \quad b_k = (-1)^{k-1} \left(\frac{\beta' e^{-i\omega} + \beta''}{A} \right)^k b_1,$$

Entsprechend finden wir für $-1 > k > -n$:

$$(7,95) \quad b_k = (-1)^{|k|-1} \left(\frac{\beta' e^{i\omega} + \beta''}{A} \right)^{|k|} b_{-1}.$$

Um die Endlichkeit des Kristalls zu berücksichtigen, führen wir die Periodizitätsbedingungen $b_{k \pm N} = b_k$, insbesondere $b_n = b_{-n}$ ($n = \frac{1}{2} N$) ein und erhalten damit:

$$(7,96) \quad b_n = b_{-n} = -\frac{1}{A} [(\beta' e^{i\omega} + \beta'') b_{-n+1} + (\beta' e^{-i\omega} + \beta'') b_{n-1}].$$

Die Formelgruppe (7,89), (7,91), (7,94), (7,95) und (7,96) gibt die vollständige Lösung des gestellten Problems.

Die durch die Beimischung polarer Zustände hervorgerufenen Korrekturen zur Kristallenergie finden wir aus der Betrachtung der Gleichung für die Funktionen $a_0(h)$. Aus (7,77) finden wir:

$$(7,97) \quad \varepsilon a_0(h) + I[a_0(h+1) + a_0(h-1) - 2a_0(h)] = \\ = \delta[a_1(h, h+1) + a_1(h, h-1) - a_1(h+1, h) - a_1(h-1, h)].$$

Das Einsetzen von (7,84) und (7,85) in (7,97) zeigt, daß man in erster Näherung den Einfluß des Vorganges der Vernichtung von Doppelstellen und Löchern auf die Zustände $a_0(h)$ beschreiben kann, wenn man ein „effektives Austauschintegral“ einführt:

$$(7,98) \quad I' = I - 2\frac{\gamma\delta}{A}.$$

Während die Koeffizienten $a_0(h)$ sich in dieser Näherung nicht ändern, wächst die Energie um folgenden Wert:

$$(7,99) \quad \Delta E = -4\frac{\gamma\delta}{A}(1 - \cos \omega).$$

Man kann die Berechnung bis zu einer beliebigen Näherung weiterführen. Das Ergebnis stimmt vollständig mit der zweiten Näherung der Theorie von BOGOLJUBOW überein [s. den Ausdruck für das Austauschintegral (7,75)].

Die physikalische Bedeutung dieses Ergebnisses ist folgende: unter den Zuständen, die dem Vorhandensein eines Elektrons mit Rechts-Spin \hbar entsprechen, gibt es N -Zustände, die nahe bei den Zuständen des normalen Austauschmodells, das die polaren Zustände nicht berücksichtigt, liegen. Obwohl in dem betrachteten speziellen Modell die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Doppelstellen und Löchern in diesen Zuständen berücksichtigt wird, ist doch unter der Voraussetzung einer großen Energie A diese Wahrscheinlichkeit klein und nimmt mit zunehmendem Abstand zwischen Doppelstelle und Loch schnell ab. (Wenn alle Funktionen $a_1(f, g)$ gleichgroß von der Ordnung $\frac{\gamma}{A}$ wären, würde selbstverständlich ihr Einfluß überwiegen,

da die Zahl dieser Funktionen gleich $N(N-1)$ ist, während die Zahl der Funktionen $a_0(h)$ nur N ist.)

Charakterisieren wir den „Polaritätsgrad“ eines gegebenen Zustandes durch den Mittelwert der Doppelstellen (oder Löcher) \bar{s} in diesem Zustand, so erhalten wir für die betrachtete Klasse quasihomöopolarer Zustände:

$$(7,100) \quad \bar{s} \sim \frac{\gamma}{A} \ll 1.$$

Eine bekannte Ausnahme ist der Fall $a_0(h) = \text{const.}$, der dem niedrigsten Energieniveau eines ferromagnetischen Halbleiter-Kristalls entspricht; hier liegen rein nichtpolare Zustände vor, für welche $\bar{s} = 0$ gilt.

Man zeigt leicht, daß dieser Schluß nicht nur für den vorliegenden Spezialfall gilt, sondern auch für eine beliebige Anzahl von Rechts-Spins sowie auch für ein dreidimensionales Gitter.

Um zu beweisen, daß man die betrachtete Klasse der Elektronenzustände im Kristall wirklich quasihomöopolar nennen kann, ist die Frage nach dem Mittelwert des Operators für den Gesamtimpuls des Systems sowie nach der beschleunigenden Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes zu klären.

Der mittlere Gesamtstrom \bar{P}_γ , der von dem Elektronensystem im ganzen Kristall übertragen wird, ist¹⁾:

$$(7,101) \quad \bar{P}_\gamma = \frac{eh}{2mi} \sum_{j=1}^N \int \left[\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial (\mathbf{r}_\gamma)_j} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial (\mathbf{r}_\gamma)_j} \right] d\tau.$$

Setzen wir hier die Gesamtwellenfunktion:

$$(7,102) \quad \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \sum_{fgh} a(fgh) \Psi_{fgh}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$$

ein, so finden wir:

$$(7,103) \quad \bar{P}_\gamma = \frac{eh}{2mi} \sum_{j=1}^N \sum_{fgh < f'g'h'} [a^*(fgh) a(f'g'h') - a^*(f'g'h') a(fgh)] \times \\ \times \int \left[\Psi_{fgh}^* \frac{\partial \Psi_{f'g'h'}}{\partial (\mathbf{r}_\gamma)_j} - \Psi_{f'g'h'} \frac{\partial \Psi_{fgh}^*}{\partial (\mathbf{r}_\gamma)_j} \right] d\tau.$$

WONSSOWSKI (1935) hat gezeigt, daß in nullter Näherung, wenn $a_1(fg) = 0$ und die Gesamtwellenfunktion des Systems gleich $a_0(h)$ ist, der mittlere Strom verschwindet, wie oben mit der Methode von BOGOLJUBOW gezeigt wurde. Der mittlere Strom verschwindet auch, wenn man die polaren Zustände in der ersten Näherung (7,84) und (7,85) berücksichtigt. Erst in den höheren Näherungen (s. oben S. 291) erhalten wir dann einen Strom.

7. Wir betrachten nun die beschleunigende Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes. Die Behandlung dieses Problems wird in unserem Modell dadurch erschwert, daß die Wellenfunktionen der gewählten Darstellung kein vollständiges System bilden und nicht streng orthogonal sind. (Der letzte Umstand kann übrigens nach der Methode von BOGOLJUBOW berücksichtigt werden, s. oben S. 276.) Die Anwendung der normalen quantenmechanischen Methoden zur Berücksichtigung des Einflusses eines äußeren elektrischen Feldes erfordert hier also eine besondere Begründung. Am konsequentesten ist folgende Betrachtungsweise. Der Operator der potentiellen Energie eines äußeren konstanten längs der x -Achse gerichteten elektrischen Feldes ist:

$$(7,104) \quad \hat{W} = eF \sum_{j=1}^N x_j.$$

¹⁾ $\frac{\partial \Psi}{\partial (\mathbf{r}_\gamma)_j}$ bedeutet: γ -Komponente des Gradienten von Ψ bezüglich der Koordinate \mathbf{r}_j (Anm. d. dtsh. Red.).

Vernachlässigt man Effekte der Art atomarer Anregung durch ein konstantes Feld, so muß man die vollständige Wellengleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H} + \hat{W}) \psi$$

in neuer Form schreiben, indem man die Nummern der Gitterpunkte f, g, h als „Koordinaten“ des Systems einführt. Der Operator (7,104) besitzt nichtdiagonale Matricelemente, die den verschiedenen Arten von Elektronenübergängen entsprechen. Diese Matricelemente sind einfach zu den entsprechenden Matricelementen des Energieoperators hinzuzufügen. Den größten Beitrag liefert der einfache Übergang eines Elektrons von einem Atom zu einem benachbarten. Bei Vernachlässigung der unvollständigen Orthogonalität der Funktionen ist dieser Beitrag:

$$eF \int \varphi_f(\mathbf{r}) x \varphi_{f+1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Unter den angegebenen Voraussetzungen hängt dieser Ausdruck nicht von der Nummer des Gitterpunktes f ab und ist seiner Größenordnung nach kleiner als eFd , wo d die Gitterkonstante ist. Bei schwachen Feldern ist eFd offenbar kleiner als alle übrigen Energien der Gleichung (7,77). Die Berücksichtigung der nichtdiagonalen Elemente des Operators \hat{W} führt also nur zu verhältnismäßig kleinen Zusätzen zu den Energien vom Typ β und γ (wobei einige Zusatzwerte mit dem positiven Vorzeichen und andere mit dem negativen Vorzeichen eingehen). Es ist deshalb klar, daß wir nichts Wesentliches einbüßen, wenn wir diese Elemente überhaupt weglassen. Die Diagonalelemente des Operators \hat{W} verschwinden jedoch nur in den polaren Zuständen nicht und sind nach WONSSOWSKI (1935):

$$(7,105) \quad eFd \sum_{j=1}^s (f_j - g_j),$$

wo über die Nummern aller Doppelstellen und Löcher des gegebenen Zustandes summiert wird. Das Auftreten dieser Ausdrücke ist mathematisch gesehen das wesentlichste Ergebnis der Einschaltung eines elektrischen Feldes. Zur Veranschaulichung der Methode betrachten wir als einfacheres Problem den Einfluß eines äußeren Feldes auf die Bewegung eines „stark gebundenen“ Elektrons nach dem Einelektronenmodell (s. § 4). Die Wellengleichung hat in diesem Falle folgende Form:

$$i\hbar \dot{a}(f, t) = \beta [a(f+1, t) + a(f-1, t)] + eFfd \cdot a(f, t),$$

wo β die Energie des Elektronenüberganges von Gitterpunkt zu Gitterpunkt ist. Die exakte Lösung dieser Gleichung ist

$$a(f, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\left(\omega - \frac{eFd}{\hbar}t\right)f} e^{-\frac{i}{\hbar}2\beta \int_0^t \cos\left(\omega - \frac{eFd}{\hbar}t'\right) dt'},$$

deren Bedeutung man kurz formulieren kann: unter dem Einfluß des Feldes ändert sich der Quasiimpuls ω in $\omega - \frac{eFd}{\hbar} \cdot t$. Das ist aber schon aus der genauen Theorie bekannt (s. §§ 4 und 5), und somit kann man feststellen, daß die angenommene Näherung eine vernünftige Grundlage hat.

Wir untersuchen nun den Einfluß der Störung (7,105) auf die betrachteten quasihomöopolaren Zustände. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß das System unter den angenommenen Voraussetzungen auch beim Vorhandensein eines elektrischen Feldes stationäre Zustände besitzt, die sich praktisch nicht von denjenigen des ungestörten Problems unterscheiden.

Es ist wesentlich, daß in nullter Näherung die Matrixelemente des Operators (7,104) nach WONSSOWSKI (1935) exakt verschwinden. In der ersten Näherung macht sich der Einfluß des Feldes nur darin bemerkbar, daß in den diagonalen Gliedern der Gleichungen vom Typ (7,87) und (7,88) der Ausdruck eFd hinzutritt, der im Vergleich zu den übrigen Energien verschwindend klein ist. Die Störung (7,105) könnte nur in denjenigen Gleichungen zu wesentlichen Änderungen führen, die sehr großen Differenzen $(f - g)$ entsprechen. Diese Glieder spielen jedoch keine Rolle, weil wegen $(f - g) \sim \frac{A}{eFd}$ nur ein noch

schnelleres Abnehmen der Funktionen $a_1(fg)$, die, wie oben gezeigt wurde, sowieso praktisch verschwinden, bei wachsendem $(f - g)$ herauskommt.

Diesen Ergebnissen kann man folgende anschauliche Erklärung geben. Wir haben oben gefunden, daß die vollständigen Wellenfunktionen höherer Näherung für Zustände mit $s \neq 0$ die zu (7,89) analoge Form $\sim e^{i\omega f} b(f - g)$ aufweisen. Der Faktor $e^{i\omega f}$, wo ω der Gesamt-Quasiimpuls des Systems „Doppelstelle—Loch“ ist, weist darauf hin, daß sich dieses System als Ganzes über das Kristallgitter ausbreiten kann (Translationsinvarianz). Dieses stabile System ist jedoch elektrisch neutral, deshalb kann ein konstantes elektrisches Feld keinerlei beschleunigende Wirkung darauf haben, obwohl auch ein schwaches elektrisches Feld zu einer geringen Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit für einen Übergang eines Elektrons zu einem benachbarten Gitterpunkt führt.

Unter den angegebenen Voraussetzungen (große Energie A) sind diese Wahrscheinlichkeiten selbst so klein, daß der Effekt des elektrischen Feldes im wesentlichen nichts ändert. Anschaulich kann man sagen, daß das „Abschneiden“ der Potentialbarriere, das durch das konstante Feld hervorgerufen wird, nur für Abstände wirksam wird, die im Vergleich zu der Gitterkonstante a sehr groß sind und für welche die Übergangswahrscheinlichkeiten praktisch ohnehin verschwinden.

Somit kommen wir zu dem Schluß, daß bei Zuständen des betrachteten quasihomöopolaren Typs bis auf Größen höherer Ordnung unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes kein Strom auftritt. Bei genügend großem A sind ihnen unbedingt die energetisch niedrigsten Zustände zugeordnet. Folglich stellt unser Modell unter den angenommenen Voraussetzungen einen Isolator oder Halbleiter dar. Die wichtigste Konsequenz dieser Schlußfolgerung ist, daß die Existenz von Halbleitern (oder Isolatoren) mit kontinuierlichem Energiespektrum prinzipiell möglich ist (s. oben § 5).

Die Existenz derartiger Stoffe ist auch in der Einelektronentheorie nicht prinzipiell ausgeschlossen (§ 4). Tatsächlich stellen wir uns ja vor, daß der tiefste Energiezustand eines „Gases“ nicht in Wechselwirkung stehender Elektronen bei diesem Modell einer gleichmäßigen Verteilung der Elektronen auf Energiebänder entspricht, wobei zu jedem Niveau mit vorgegebenem

Quasiimpuls je ein Elektron gehört. Ein derartiger Zustand ist nicht energetisch isoliert, um so weniger, als wegen der bekannten Auswahlregeln (s. §§ 4 und 5) das elektrische Feld hier keine beschleunigende Wirkung ausüben kann. Diese Analogie kann man auch noch weiter durchführen. Betrachtet man z. B. nur denjenigen Teil der vollständigen Mehrelektronen-Wellenfunktion, der rein nichtpolaren Zuständen entspricht, und bildet aus diesen die nach den Spinkoordinaten verkürzte Dichtematrix $(xyz | \hat{q} | x'y'z')$ (s. §§ 4 und 5) für ein Elektron, so wird diese Matrix genau mit der Dichtematrix des Einelektronenmodells im Falle einer gleichmäßigen Zonenbesetzung übereinstimmen. Es besteht dabei jedoch folgender Unterschied: während der angegebene Zustand im Einelektronenmodell nur in einem ausgesprochenen Ausnahmefall der energetisch niedrigste Zustand sein kann, liegen die Dinge beim Mehrelektronenmodell, wie aus dem oben Gesagten klar hervorgeht, wesentlich anders.

8. Um die mit der Leitfähigkeit zusammenhängenden Erscheinungen zu untersuchen, ist es also notwendig, auf die Betrachtung quasihomöopolarer Zustände zu verzichten und zur Betrachtung polarer Zustände überzugehen. Zur Vereinfachung der Rechnung wollen wir zunächst voraussetzen, daß die Effekte der Erzeugung bzw. Vernichtung von Doppelstellen und Löchern keinen wesentlichen Einfluß auf die Form der stationären Zustände des Systems ausüben, so daß man die Gesamtzahlen dieser Anregungszustände des Systems näherungsweise einfach als Konstanten der Bewegung ansehen kann. Wie man an dem oben angeführten Beispiel sieht, ist eine derartige Annahme zumindest unter der Voraussetzung, daß A viel größer ist als alle übrigen Energien, durchaus zulässig. Andererseits können polare Zustände, wie aus allgemeinen Eigenschaften des Energiespektrums des Systems folgt und wie unten genauer gezeigt wird, nur dann energetisch niedrigste Zustände sein, wenn die Energien vom Typ β größer als A sind oder wenigstens in der Größenordnung von A liegen. Somit beziehen sich, streng genommen, die letzten Überlegungen nicht auf den niedrigsten Energiezustand eines Metalls, sondern auf angeregte Zustände eines Halbleiters oder Isolators.

Außer der Vernachlässigung der Vernichtungseffekte von Doppelstellen und Löchern führen wir folgende radikale Vereinfachung ein: wir verzichten auf eine Betrachtung aller Austauscheffekte, d. h. wir werden als Koordinaten des Systems ausschließlich die Nummern der Doppelstellen und Löcher. f und g , wählen. Für eine erste Orientierung ist eine solche Vereinfachung zwar vernünftig, aber selbst unter diesen Voraussetzungen kann das Problem nicht exakt gelöst werden. Erstens ist hier im Gegensatz zum quasihomöopolaren Fall der Übergang vom eindimensionalen Modell zum dreidimensionalen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Weiter entstehen große Komplikationen dadurch, daß zwischen der Doppelstelle und dem Loch eine elektrostatische Wechselwirkung besteht, daß die Möglichkeit des Platz-austausches vorhanden ist, und daß die „Übertragungsenergie“ β' und β'' von der gegenseitigen Lage dieser Individuen abhängt.

Wir werden zweckmäßigerweise diese Schwierigkeiten vorläufig beiseite lassen und zu ihnen später zurückkehren.

Das einfachste Modell ist folgendes: in einer linearen Ionenkette bewegen sich zwei angeregte Zustände: eine Doppelstelle und ein Loch. Sie können

nicht zu ein und demselben Gitterpunkt gelangen und können einander deshalb nicht durchdringen. Ausschließlich darauf wird ihre Wechselwirkung zurückgeführt. Die Wellengleichung für ein solches System kann man nach entsprechenden Änderungen auf Grund der eingeführten Vereinfachungen aus den Gleichungen (7,86)–(7,88) erhalten. Da nur rein polare Zustände mit $s = 1$ betrachtet werden, kann man zur Verkürzung der Schreibweise die Energie A , die die Rolle einer additiven Konstante spielt, in den Diagonalgliedern weglassen. Als Ergebnis finden wir

$$(7,106) \quad E' a(f, g) = \beta' [a(f+1, g) + a(f-1, g)] + \\ + \beta'' [a(f, g+1) + a(f, g-1)]; \quad |f-g| > 1; \\ E' a(f \pm 1, f) = \beta' a(f \pm 2, f) + \beta'' a(f \pm 1, f \pm 1).$$

Bei der Lösung dieses Systems ist es bequem, von Folgendem auszugehen. In den Gleichungen (7,106) besteht kein Zusammenhang zwischen den Funktionen $a(f, g)$, für welche $f > g$ ist, und denjenigen, für welche $g > f$ ist. Die Periodizitätsbedingungen stellen jedoch unter den von uns gemachten Voraussetzungen eine derartige Beziehung her. Führen wir die Bezeichnungen

$$(7,107) \quad \begin{cases} a(f, g) = a^{(1)}(f, g) & (f > g), \\ a(f, g) = a^{(2)}(f, g) & (f < g) \end{cases}$$

ein, so lauten die Periodizitätsbedingungen:

$$(7,108) \quad \begin{aligned} a^{(1)}(f+N, g) &= a^{(2)}(f, g); \\ a^{(2)}(f, g+N) &= a^{(1)}(f, g). \end{aligned}$$

Die Lösungen von (7,106) haben dann die Form

$$(7,109) \quad a^{(1)}(f, g) = P_1 [e^{i(\xi f + \eta g)} - e^{i(\eta f + \xi g)}] e^{i\varphi \frac{f-g}{2}},$$

$$(7,110) \quad a^{(2)}(f, g) = P_2 [e^{i(\xi f + \eta g)} - e^{i(\eta f + \xi g)}] e^{i\varphi \frac{f-g+N}{2}}.$$

Die Phase φ ergibt sich aus:

$$e^{i\varphi} = \frac{\beta' e^{i(\xi + \eta)} + \beta''}{\beta' + \beta'' e^{-i(\xi + \eta)}}$$

und die Amplituden P_1 und P_2 aus (7,108). Man sieht leicht, daß es $N(N-1)$ verschiedene Lösungen gibt, wie es sein muß

Die Energie des Systems ist

$$(7,111) \quad \begin{aligned} E' - A &= 2 \left[\beta' \cos \left(\xi + \frac{\varphi}{2} \right) + \beta'' \cos \left(\eta - \frac{\varphi}{2} \right) \right] = \\ &= 2 \left[\beta' \cos \left(\eta + \frac{\varphi}{2} \right) + \beta'' \cos \left(\xi - \frac{\varphi}{2} \right) \right] = \\ &= 2 \cos \frac{\xi - \eta}{2} [\beta'^2 + \beta''^2 + 2\beta'\beta'' \cos(\xi + \eta)]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Die Lösung kann man anschaulich deuten: in der Kette stellt sich ein stationärer Zustand ein, der das Ergebnis von Zusammenstößen von Doppelstelle und Loch darstellt. Da sie füreinander undurchlässig sind, tauschen sie bei dem Zusammenstoß die Quasiimpulse aus und fliegen wieder auseinander. Die Breite des (7,111) entsprechenden Energiebandes wird durch die Größe der Integrale β' und β'' bestimmt. Die polaren Zustände, Doppelstelle und Loch, erscheinen hier wie unabhängige Teilchen mit ihren eigenen Werten des Quasiimpulses, während im Falle der quasihomöopolaren Zustände [s. (7,89)] sich der Komplex aus einer Doppelstelle und einem Loch als Ganzes bewegte. Diese Ergebnisse lassen sich in denselben Näherungen ohne Mühe auf den Fall beliebiger Werte der Zahl s verallgemeinern. Für $\beta' = \beta''$ hat die Formel für die Energie folgende Form:

$$(7,112) \quad E' = sA + 2\beta \left[\sum_{i=1}^s \cos \xi_i + \sum_{i=1}^s \cos \eta_i \right].$$

Solange $s < \frac{N}{2}$ ist, nimmt die Bandbreite mit wachsendem s zu. Wird aber s mit $\frac{N}{2}$ vergleichbar, beginnen die Einschränkungen, die für die möglichen Werte von ξ_1, ξ_2, \dots und η_1, η_2, \dots (vgl. WONSSOWSKI (1936) gemacht wurden, eine Rolle zu spielen. Das führt dazu, daß von einem bestimmten Wert s an, die Breite der Energiebänder wieder abnimmt (bei unseren Näherungen muß sich das Spektrum bei $s = \frac{N}{2}$ in ein isoliertes Energieniveau verwandeln). Infolge der Austauschwechselwirkung zwischen Doppelstellen und Löchern, wird das Spektrum auch bei $s = \frac{N}{2}$ die Form eines Bandes haben, dessen Breite durch das Austauschintegral gegeben ist.

Dieses Bild des Energiespektrums macht die Existenz von Metallen vom Standpunkt des polaren Mehrelektronenmodells verständlich. Wenn die Übertragungsenergien β' und β'' mit A vergleichbar sind, so kann durch die mit zunehmendem s erfolgende Verbreiterung des Energiebandes die Zunahme der Energie des Schwerpunktes „überdeckt“ werden. Deshalb kann der Fall eintreten, daß das Minimum der Energie zu einem Zustand mit endlichem s gehört.

Man kann sich bei der Betrachtung polarer Zustände von einigen der oben vorgenommenen vereinfachenden Voraussetzungen befreien. Wenn man die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Doppelstelle und Loch und zwischen zwei Doppelstellen oder zwei Löchern berücksichtigt, kann man stationäre Zustände finden, in denen Doppelstelle und Loch einen einheitlichen Komplex darstellen. Offensichtlich ist in diesen Zuständen, genauso wie in den quasihomöopolaren Zuständen, kein Strom vorhanden. Es werden auch als eine Variante der polaren Zustände, Zustände „zusammenklebender“ Doppelstellen oder Löcher vorkommen. In etwas anderem Zusammenhang haben BONTSCH-BRUJEWITSCH und WOLKENSTEIN (1950) analoge Zustände (sogenannte Dublonen) betrachtet.

9. Man kann auch Anregungszustände betrachten, in denen sich eine der Funktionen im Produkt $\psi_{fgh}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ nicht auf den s -Zustand, sondern auf

einen Anregungszustand bezieht. Solche „Excitonen“-Zustände wurden erstmalig von FRENKEL (1936) betrachtet.

Die beste Näherung ist jedoch die Annahme, daß der Wert der Energie A sehr groß ist. Bislang gelang es nur, den Spezialfall eines einzigen Rechts-Spins genau zu lösen, ohne irgendwelche Voraussetzungen über die Größe der Energie A zu machen. Es ist wesentlich, daß auch im allgemeinen Fall die Zustände in zwei Klassen zerfallen, welche im Gebiet großer A in die oben betrachteten quasihomöopolaren bzw. angeregten polaren Zustände übergehen. Dabei darf man jedoch nicht annehmen, daß die nahe bei (7,89) liegenden Zustände stets die energetisch niedrigsten sind. Man kann dies als prinzipielle Erklärung des metallischen Zustandes durch das polare Mehrelektronenmodell betrachten.

10. Betrachten wir jetzt den mittleren Strom in den polaren Zuständen. Man kann leicht zeigen, daß die Gleichung (7,103) hier folgende Form annimmt:

$$(7,113) \quad \bar{P}_\gamma = -\frac{e\hbar R}{mi} \sum_{f,g} \{ a^*(f,g) [a(f+1,g) - a(f-1,g) - \\ - a(f,g+1) + a(f,g-1)] - a(f,g) [a^*(f+1,g) - \\ - a^*(f-1,g) - a^*(f,g+1) + a^*(f,g-1)] \},$$

wo

$$R = \int \varphi_f(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{f+1}(\mathbf{r})}{\partial (\mathbf{r}_\gamma)} d\mathbf{r}.$$

Setzt man in (7,113) Lösungen vom Typ (7,109) ein, so findet man für den Strom

$$(7,114) \quad \bar{P}_\gamma = \frac{2e\hbar}{m} R (\sin \xi - \sin \eta).$$

Es ist natürlich, daß im energetisch niedrigsten Zustand der mittlere Strom verschwindet, weil $\xi = 0$ und $\eta = 0$, aber schon in unendlich nahen Anregungszuständen tritt dann ein Strom auf. Einen derartigen Ausdruck für den Strom gab unlängst TISZA (1950, 1951) in seiner nach dem Mehrelektronenmodell durchgeführten Theorie der Supraleitfähigkeit an. Das hier dargestellte polare Modell enthält auch die von TISZA postulierten Zustände. Das sind die Zustände, in denen die Doppelstellen und Löcher im Kristall geordnet verteilt sind, und diese geordneten „Gitter“ aus Doppelstellen und Löchern breiten sich wegen der Translationsinvarianz „frei“ im Kristall aus. Mit Erhöhung der Temperatur geht das System in höher angeregte Zustände über, welchen eine geringere „Ordnung“ in diesen Elektronen-„Gittern“ entspricht.

Kehrt man zum Problem der Bestimmung der beschleunigenden Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes auf quasihomöopolare Zustände zurück, so läßt sich folgendes sagen. Drückt man die elektrische Leitfähigkeit durch die klassische Formel (3,1) aus, so erhält man für die effektive Masse die sehr großen Werte 10^{-6} — $10^{-1} g$ oder für die effektive Anzahl von Leitungselek-

tronen entsprechend sehr kleine Werte. Deshalb liegt die elektrische Leitfähigkeit für reine Halbleiter oder Isolatoren bei nicht sehr hohen Temperaturen im Bereich von 10^{-15} bis $10^{-20} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Bei starken Feldern ($\geq 10^{-5}$ CGSE) tritt eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz auf, und zwar auf Grund der Verstärkung des Tunneleffektes durch die Potentialbarriere, die durch das äußere Feld „abgeschnitten“ wird. Die elektrische Leitfähigkeit genügt in diesem Falle dem Gesetz

(7,115)

$$\sigma = \sigma_0 e^{a_1 \mathcal{E} F},$$

wo a_1 eine Konstante ist¹⁾. Diese Formel stimmt qualitativ mit Experimenten von A. W. und A. F. JOFFÉ (1939) überein.

11. Die oben dargelegten Versuche zur Lösung der Gleichung (7,77) des polaren Modells genügen bei weitem noch nicht zur genauen Berechnung der Eigenschaften kristalliner Körper. Erheblich leistungsfähiger ist für diesen Zweck die Methode der zweiten Quantelung. Es zeigt sich, daß es hier bequemer ist, nicht das allgemeine Schema von BOGOLJUBOW zu benutzen, sondern nach WONSSOWSKI (1935) etwas andere Operatoren der zweiten Quantelung einzuführen, die speziell der Berücksichtigung der polaren Zustände angepaßt sind. Verwendet man weiterhin die Darstellung durch das System der s -Atomfunktionen, so ist es zweckmäßig, folgende Koordinaten einzuführen:

$$P_q \begin{cases} = 1 & \text{wenn der Gitterpunkt } q \text{ eine Doppelstelle ist,} \\ = 0 & \text{sonst;} \end{cases}$$

$$Q_q \begin{cases} = 1 & \text{wenn der Gitterpunkt } q \text{ ein Loch ist,} \\ = 0 & \text{sonst;} \end{cases}$$

$$R_q \begin{cases} = 1 & \text{wenn der Gitterpunkt } q \text{ ein „einfacher rechter“ ist}^2), \\ = 0 & \text{sonst;} \end{cases}$$

$$S_q \begin{cases} = 1 & \text{wenn der Gitterpunkt } q \text{ ein „einfacher linker“ ist}^2), \\ = 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Diese Größen genügen im betrachteten Modell offensichtlich den Gleichungen

$$P_q + Q_q + R_q + S_q = 1 \quad (\text{für alle } q)$$

sowie

$$\sum_q P_q = \sum_q Q_q = s, \quad \sum_q (R_q - S_q) = 2m.$$

Weiter führen wir Verschiebungsoperatoren

$$I_q^+ I_q^-, \quad \gamma_q^+ \gamma_q^-, \quad \Delta_q^+ \Delta_q^-, \quad \delta_q^+ \delta_q^-$$

¹⁾ Vgl. hierzu die Theorie des elektrischen Durchschlags, z. B. W. FRANZ, Erg. ex. Naturwiss. **27**, 1, 1953 (Anm. d. dtsh. Red.).

²⁾ Definition auf S. 291 (Anm. d. dtsh. Red.).

ein, die durch folgende Gleichungen definiert sind

$$\Gamma_q^+ f(P_q \dots) = f(P_q + 1, \dots); \quad \Gamma_q^- f(P_q \dots) = f(P_q - 1, \dots);$$

usw.

Endlich führen wir die BOSE-Amplituden der zweiten Quantelung ein:

$$\begin{aligned} \Phi_q &= \sqrt{P_q} \Gamma_q^-, & \Phi_q^+ &= \Gamma_q^+ \sqrt{P_q}, & \Psi_q &= \sqrt{Q_q} \gamma_q^-, & \Psi_q^+ &= \gamma_q^+ \sqrt{Q_q}, \\ \varphi_q &= \sqrt{R_q} \Delta_q^-, & \varphi_q^+ &= \Delta_q^+ \sqrt{R_q}, & \psi_q &= \sqrt{S_q} \delta_q^-, & \psi_q^+ &= \delta_q^+ \sqrt{S_q}. \end{aligned}$$

Man sieht leicht:

$$(7,116) \quad \Phi_q \Phi_q^+ = P_q, \quad \Psi_q \Psi_q^+ = Q_q, \quad \varphi_q \varphi_q^+ = R_q, \quad \psi_q \psi_q^+ = S_q,$$

$$(7,117) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi_q \Phi_q^+ + \Psi_q \Psi_q^+ + \varphi_q \varphi_q^+ + \psi_q \psi_q^+ &= 1, \\ \sum_q \Phi_q \Phi_q^+ &= \sum_q \Psi_q \Psi_q^+ = s, \\ \sum_q (\varphi_q \varphi_q^+ - \psi_q \psi_q^+) &= 2m. \end{aligned} \right.$$

Diese Operatoren genügen den Vertauschungsrelationen:

$$(7,117') \quad \Phi_q^+ \Phi_{q'} - \Phi_{q'} \Phi_q^+ = \delta_{qq'}, \quad \Phi_q \Psi_{q'} - \Psi_{q'} \Phi_q = 0 \text{ usw.}$$

Die Operatoren φ_q und ψ_q stimmen genau mit den oben eingeführten BOSE-Amplituden (7,66) überein, wenn keine Doppelstellen und Löcher vorhanden sind.

Als Ergebnis einfacher Umformungen erhalten wir aus der Gleichung (7,77) den Energieoperator in der Darstellung der zweiten Quantelung:

$$\begin{aligned} (7,118) \quad \hat{H} &= s(A + D) + \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\Phi_q \Phi_q^+ - \Psi_q \Psi_q^+) (\Phi_{q'} \Phi_{q'}^+ - \Psi_{q'} \Psi_{q'}^+) B_{qq'} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\Phi_q \Phi_q^+ - \Psi_q \Psi_q^+) (\Phi_{q'} \Phi_{q'}^+ - \Psi_{q'} \Psi_{q'}^+) I_{qq'} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q \psi_{q'} - \psi_q \varphi_{q'}) (\varphi_q^+ \psi_{q'}^+ - \psi_q^+ \varphi_{q'}^+) I_{qq'} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\Phi_q \Psi_{q'} - \Psi_q \Phi_{q'}) (\Phi_q^+ \Psi_{q'}^+ - \Psi_q^+ \Phi_{q'}^+) I_{qq'} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q \varphi_{q'}^+ + \psi_q \psi_{q'}^+) \Phi_{q'} \Phi_q^+ \beta'_{qq'} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q \varphi_{q'}^+ + \psi_q \psi_{q'}^+) \Psi_{q'} \Psi_q^+ \beta''_{qq'} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q \psi_{q'} - \psi_q \varphi_{q'}) (\Phi_q^+ \Psi_{q'}^+ - \Psi_q^+ \Phi_{q'}^+) \gamma_{qq'} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q^+ \psi_{q'}^+ - \psi_q^+ \varphi_{q'}^+) (\Phi_q \Psi_{q'} - \Psi_q \Phi_{q'}) \delta_{qq'}. \end{aligned}$$

WONSSOWSKI und AGAFONOWA (1951) haben einen allgemeinen Ausdruck für diesen Operator auch bei Berücksichtigung der Exzitonen angegeben. Die Abtrennung kleiner Anregungen, wie z. B. kleiner Abweichungen von der magnetischen Sättigung oder schwacher Polarisierung, oder umgekehrt schwacher Abweichung von der fast vollständigen Polarisierung, gibt die Möglichkeit, den Operator (7,118) zu linearisieren und sofort seine Eigenwerte zu finden, ohne daß man erst die Wellengleichung lösen müßte. Für $\Phi_q = \Psi_q = 0$ geht der Operator (7,118) sofort in den Operator des gewöhnlichen Austauschmodells über. Man kann zeigen, daß der Operator (7,118) gegenüber Koordinatentransformationen invariant ist. Genauso, wie bei der Methode von BOGOLJUBOW, kann man eine beliebige andere dynamische Variable des betrachteten Elektronensystems durch die Operatoren (7,116) ausdrücken. Insbesondere hat der Operator des Gesamtimpulses des Systems die Form:

$$(7,119) \quad \hat{P}_\gamma = \frac{i\hbar}{2} \sum_{q \neq q'} [(\varphi_q \varphi_{q'}^+ + \psi_q \psi_{q'}^+) (\Phi_{q'} \Phi_q^+ + \Psi_{q'} \Psi_q^+) - \\ - (\varphi_{q'} \varphi_q^+ + \psi_{q'} \psi_q^+) (\Phi_q \Phi_{q'}^+ + \Psi_q \Psi_{q'}^+) + \\ + (\varphi_q \psi_{q'} - \psi_q \varphi_{q'}) (\Phi_q^+ \Psi_{q'}^+ + \Psi_q^+ \Phi_{q'}^+) - \\ - (\varphi_{q'}^+ \psi_{q'}^+ - \psi_{q'}^+ \varphi_{q'}^+) (\Phi_q \Psi_{q'} + \Psi_q \Phi_{q'})] R_{qq'},$$

wo

$$R_{qq'} = \int \varphi_q(\mathbf{r}) \frac{\partial \varphi_{q'}(\mathbf{r})}{\partial (\mathbf{r}_\gamma)} d\mathbf{r}.$$

Die Größe \hat{P} verschwindet für $\varphi_q = \psi_q = 0$ und für $\Phi_q = \Psi_q = 0$. Allerdings ist die erste Bedingung eine prinzipielle Folge der Tatsache, daß bei der Ableitung dieser Formel die Funktionen $\varphi_q(\mathbf{r})$ und $\varphi_{q'}(\mathbf{r})$ (für $q \neq q'$) als streng orthogonal angesehen wurden; die zweite Bedingung bleibt auch bei genauer Betrachtung bestehen und bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß bei nichtpolaren Zuständen der vom Elektronensystem getragene Strom gleich null ist.

Der Energieoperator (7,118) gestattet es, die Bewegungsgleichungen für einen beliebigen Operator, der als Funktion der Operatoren (7,116) ausgedrückt werden kann, aufzuschreiben. Wegen der Nicht-Vertauschbarkeit dieser Operatoren sind die so gewonnenen Gleichungen derart kompliziert, daß es praktisch nicht möglich ist, sie zu lösen. Deshalb benutzt man gewöhnlich nach BLOCH (1932), WONSSOWSKI (1935), BOGOLJUBOW (1949) eine quasiklassische Näherung. In der Formel (7,118) vernachlässigt man die Nicht-vertauschbarkeit der Größen $\Phi_q, \Psi_q, \varphi_q, \psi_q$ und betrachtet deren Bewegungsgleichungen als nichtlineare Gleichungen, die den Grundgleichungen des „self consistent field“ analog sind. Durch diese Vereinfachung verlieren wir natürlich die Möglichkeit, genaue Angaben über die Zahl und Verteilung der Energieniveaus im Energiespektrum des Systems zu erhalten. Die Grenzen des Energiespektrums lassen sich jedoch richtig bestimmen. Quantitativ kann die quasiklassische Näherung besser gerechtfertigt werden, wenn man die Erzeugung und Vernichtung von Doppelstellen und Löchern vernach-

lässigt und die Zahl s als Konstante der Bewegung nimmt. Wenn man jedoch im Ausdruck (7,118) auch die Glieder mit „verwechselten“ s berücksichtigt, ist die Anwendung der quasiklassischen Methode noch weniger begründet. Aber auch in diesem Falle kann man Angaben qualitativen Charakters über die Grenzen und die gegenseitige Lage der Energiebänder erhalten.

12. Als Beispiel betrachten wir den Fall $s = n$, d. h. den Fall maximaler „Polarität“. Vernachlässigt man die Austauschintegrale, so erhält man aus der Grundgleichung des Problems (7,77) den normalen klassischen Ausdruck für die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung:

$$(7,120) \quad E' = nA + \sum_{f < f'} B_{ff'} + \sum_{g < g'} B_{gg'} - \sum_{f, g} B_{fg}.$$

Somit kann E' also in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Absolutwerte der Größen A und B positive und negative Werte annehmen. Daraus folgt, daß in einigen Fällen auf Grund einfacher elektrostatischer Überlegungen die maximale Polarität der Zustände energetisch am günstigsten ist. Zur Vereinfachung beschränken wir uns auf die Berücksichtigung der Integrale $B_{qq'}$, die zu zwei benachbarten Gitterpunkten gehören (das ist zwar nicht sehr genau, da die Energie $B_{qq'}$ mit wachsendem Abstand der Gitterpunkte q und q' nur verhältnismäßig wenig abnimmt, aber für eine qualitative Betrachtung ist diese Näherung zulässig, weil die elektrische Gesamtladung eines beliebigen makroskopisch unendlich kleinen Kristallvolumens immer verschwindet). Dann kann man die Energie (7,120) als Funktion eines Parameters — etwa der Zahl α der benachbarten Doppelstellen — ausdrücken. Für eine lineare Kette finden wir z. B.:

$$(7,121) \quad E' = nA + 2(2\alpha - n)B,$$

wo $B = B_{q, q \pm 1}$ ist. Die Minimal- und Maximalwerte von (7,121) haben offensichtlich folgende Werte:

$$(7,122) \quad E'_{\min} = n(A - 2B), \quad E'_{\max} = n(A + 2B).$$

Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden: $A < 2B$ — das Band der Zustände mit $s = n$ überdeckt das nichtpolare Band mit $s = 0$; $A > 2B$ — das Energieminimum des Bandes mit $s = n$ liegt höher als das Minimum des Bandes mit $s = 0$. Die angeführten Ungleichungen haben eine außerordentlich klare physikalische Bedeutung. Aus (7,122) erkennt man, daß das tiefste Niveau des Bandes mit $s = n$ den Fall der ungleichmäßigsten Verteilung der Elektronenladung im Gitter darstellt. Vergleicht man diese Verteilung mit dem Fall $s = 0$, so sieht man, daß, obwohl im Fall $s = n$ sich bei jedem besetzten Gitterpunkte je zwei Elektronen befinden, kein Elektron einen Nachbarn an den beiden nächsten Gitterpunkten besitzt. Es ist klar, daß für $A < 2B$ die erste Verteilung energetisch günstiger ist als die zweite. Die oben angegebene Berechnung zeigt, daß dieses Ergebnis auch in der Quantenmechanik vollständig in Kraft bleibt, unabhängig von den Werten der Integrale I und β . Somit kann man in der angenommenen Näherung deutlich eine Teilung der Metalle in zwei Klassen vornehmen. Zur ersten Klasse gehören diejenigen

Metalle, bei denen $A < zB$ ist, wo z die Zahl der nächsten Nachbarn im Kristallgitter ist, das sind wahrscheinlich die Metalle mit „gestreckten“ Bahnen der äußeren Elektronen. Man kann erwarten, daß für diese eine Theorie richtig ist, welche annimmt, daß die Zahl der Leitungselektronen gleich der Zahl der Gitterpunkte ist (von denen die eine Hälfte Doppelstellen und die andere Hälfte Löcher sind). Das kann für Alkalimetalle gelten. Zur zweiten Klasse gehören Metalle mit $A > zB$. Man darf für diese in einer linearen Kette nicht alle Zustände von $s = 0$ bis $s = n$ nehmen, und deshalb wird die Zahl der Leitungselektronen nur ein gewisser Bruchteil der Zahl der Gitterpunkte sein. In dem von WONSSOWSKI (1935) betrachteten Fall kann man auch den Einfluß der Glieder mit Austauschintegralen berücksichtigen, aber das ändert an den oben angegebenen allgemeinen Folgerungen qualitativ nichts.

13. Wir gewinnen allgemeine Formeln für den Fall eines beliebigen festen s . WONSSOWSKI (1935) hat gezeigt, daß die Lösungen der quasiklassischen Gleichungen folgende Form haben:

$$(7,123) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_q = \sqrt{\frac{s}{2n}} e^{i \left(v_1 q a + \frac{\lambda_1 t}{\hbar} \right)}; \\ \Psi_q = \sqrt{\frac{s}{2n}} e^{i \left(v_2 q a + \frac{\lambda_2 t}{\hbar} \right)}; \\ \varphi_q = \sqrt{\frac{n-s+m}{2n}} e^{i \left(\omega_1 q a + \frac{\lambda_3 t}{\hbar} \right)}; \\ \psi_q = \sqrt{\frac{n-s-m}{2n}} e^{i \left(\omega_2 q a + \frac{\lambda_4 t}{\hbar} \right)}. \end{array} \right.$$

Setzt man (7,123) in (7,118) ein und beschränkt man sich bei den Integralen I und $\beta' = -\beta'' = \beta$ auf die nächsten Nachbarn, so erhält man:

$$(7,124) \quad \begin{aligned} II = sA + 4s\beta \sin \frac{va}{2} & \left[\frac{n-s}{n} \sin \frac{v_1 + v_2 - (\omega_1 + \omega_2)}{2} a \cos \frac{\omega a}{2} + \right. \\ & \left. + \frac{m}{n} \cos \frac{v_1 - v_2 - (\omega_1 + \omega_2)}{2} a \sin \frac{\omega a}{2} \right] + \frac{n^2 - m^2}{n} I - \\ & - \left[\frac{s^2}{n} \cos va + \frac{(n-s)^2 - m^2}{n} \cos \omega a \right] I, \end{aligned}$$

wo $\omega = \omega_1 - \omega_2$, $v = v_1 - v_2$ ist. Die Glieder, welche Integrale der elektrostatischen Wechselwirkung $B_{qq'}$ enthalten, sind verschwunden. Das hängt damit zusammen, daß die Doppelstellen und Löcher, die sich in der Form ebener Wellen (7,123) in dem Kristall ausbreiten, die verschiedensten gegenseitigen Lagen annehmen. Der Mittelwert der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie ist bei allen diesen Lagen gleich der Energie sA . Zur Abschätzung des Einflusses bei weniger gleichmäßiger Verteilung der Doppelstellen und Löcher muß man Lösungen von „punktförmigen“ Typ benutzen,

bei der die Operatoren $\Phi_q, \Psi_q, \varphi_q, \psi_q$ die Werte null oder eins in Übereinstimmung mit der Bedingung (7,117) annehmen können. Dann ist die Energie des Systems (7,118):

$$(7,125) \quad H = s(A + 2I) + B(\alpha - \beta) - I(\alpha - \gamma),$$

wo die Größen α, β und γ folgenden Sinn haben: α ist die Zahl derjenigen Doppelstellen, auf die Doppelstellen folgen plus der Zahl derjenigen Löcher, auf die Löcher folgen; β ist die Zahl der Doppelstellen, auf die Löcher folgen plus der Zahl derjenigen Löcher, auf die Doppelstellen folgen; γ ist die Zahl derjenigen „einfachen rechten“, auf die „einfache linke“ folgen plus der Zahl derjenigen „einfachen linken“, auf die „einfache rechte“ folgen.

Die Formeln (7,124) und (7,125) geben eine ungefähre Vorstellung von der Form des Energiespektrums des Systems. Es versteht sich, daß eine derartige Aufspaltung des Spektrums in zwei Zweige nur eine Folge der angewandten Näherungen ist. Doch wird eine Tatsache durch diese Formeln richtig erfaßt: während bei großen β die Doppelstellen und Löcher sich gleichmäßig über das ganze Metall „verschmieren“, wodurch die gesamte Energie der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen ihnen im Mittel verschwindet, ist bei großen B das Vorhandensein von aufeinanderfolgenden Verdichtungen und Verdünnungen der Ladung energetisch günstiger, wobei sich diese ebenfalls wegen der Translationsinvarianz über den ganzen Kristall ausbreiten.

14. Mit den Formeln (7,124) und (7,125) kann man einige typische Fälle für die Lage der Energieminima des Systemspektrums angeben:

a) Das Energieminimum tritt für $s = 0$ ein.

Wir setzen voraus, daß $I > 0$ ist (ferromagnetischer Fall). Dann liegt in diesem Fall der Wert der minimalen Energie bei

$$\omega = 0, \quad H_{\min} = 0;$$

er ist offenbar der gleiche für alle Werte des resultierenden Moments m von $-n$ bis $+n$.

b) Das Energieminimum tritt für $0 < s < n$ ein.

Das kann man z. B. für

$$\omega = 0, \quad \nu = -\frac{\pi}{a}, \quad \nu_1 + \nu_2 - (\omega_1 + \omega_2) = \frac{\pi}{a}$$

erhalten, wenn folgende Bedingung befriedigt wird:

$$A + 2I - 4\beta < 0.$$

Dann entspricht einem Wert s , der gleich

$$s_0 = \frac{n(A + 2I - 4\beta)}{8\beta}$$

ist, in der Tat die Energie:

$$(7,126) \quad H_{\min} = \frac{n(A + 2I - 4\beta)^2}{16\beta},$$

welche negativ ist und tatsächlich die niedrigste Energie sein kann. Es wurde hier vorausgesetzt, daß $\beta > 0$; bei $\beta < 0$ würde das niedrigste Niveau dem Wert $v = +\frac{\pi}{a}$ entsprechen. Dieses Energieniveau ist für alle m von $-(n - s_0)$ bis $+(n - s_0)$ das gleiche.

c) Das Energieminimum tritt für $s = n$ ein.

Aus Formel (7,125) ist ersichtlich, daß dieser Fall möglich ist, wenn

$$H_{\min} = n [A - 2 (B - I)]$$

negativ und kleiner als die anderen möglichen Minima ist.

Außer den angegebenen drei Fällen sind auch noch andere möglich; sie sind jedoch weniger typisch und geben nichts grundsätzlich Neues. Bei Betrachtung der Formel (7,124) kann es scheinen, als ob der Fall b) für Ferromagnetika charakteristisch ist, da das Niveau (7,126), wie schon gezeigt wurde, für einen großen Bereich der Werte m das gleiche ist. Das ist jedoch nicht richtig, weil bei der Ableitung der Formel (7,126) die letzten Glieder (7,118) mit vertauschten s weggelassen wurden; diese sind jedoch im allgemeinen im Vergleich mit Gliedern, die z. B. die Integrale β' und β'' enthalten, nicht klein. Aus (7,118) geht unmittelbar hervor, daß gerade bei $\omega = 0$, wo $q_q = \psi_q = \text{const}$ ist, diese Streichung durchaus zulässig ist. Deshalb ist das niedrigste Energieniveau eines Ferromagnetikums wirklich durch (7,126) gegeben. (7,118) zeigt jedoch, daß gerade bei Ferromagnetika, d. h. für ω -Werte, die nahe bei π liegen, die Glieder mit den Integralen γ und δ Bedeutung erhalten und das Energieband ausweiten, wobei sie das Energieminimum der nichtferromagnetischen Zustände erniedrigen.

15. Nach diesen allgemeinen Überlegungen über den Charakter des Energiespektrums wenden wir uns Methoden zur exakten Lösung des quantenmechanischen Problems zu, ohne dabei die quasiklassische Näherung zu Hilfe zu nehmen. Die wirksamste Methode ist hier die Methode der kleinen Störungen oder der „Quasiteilchen“. Zur Illustration betrachten wir einige Beispiele.

Zuerst verweilen wir bei einer qualitativen Beschreibung der Methode der Quasiteilchen. Im allgemeinen Fall ist der Energieoperator wegen der zwischen den Teilchen bestehenden Wechselwirkung nicht eine Summe gleichartiger Summanden. Bei schwachen Anregungen des wechselwirkenden Systems kann jedoch der entsprechende Energieoperator in Form einer aus gleichartigen Operatoren dieser Anregung bestehenden Summe dargestellt werden. Man kann jeder Elementaranregung ein definiertes diskretes Bild zuordnen, das Quasiteilchen. Aus dem allgemeinen Zusammenhang zwischen Effektivmasse und Energie kann man die Effektivmasse des Quasiteilchens bestimmen und das aus wechselwirkenden Teilchen bestehende Ausgangssystem als ideales Gas von Quasiteilchen ansehen, mit allen Vorteilen einer solchen Betrachtungsweise. In der Möglichkeit der Einführung von Quasiteilchen äußert sich der Atomismus von Systemen vieler Mikroteilchen.

In der historischen Entwicklung waren die ersten Anwendungsbeispiele der Methode der Quasiteilchen die Quantelung des elektromagnetischen Feldes und das Problem der Kristallschwingungen. Im ersten Falle treten als Quasiteilchen Photonen (Lichtquanten), im zweiten Falle Phononen (Schallquanten, elastische Quanten, Wärmequanten) auf.

Um die übliche gaskinetische Darstellung auf das ideale Gas der Quasiteilchen anwenden zu können, muß man feststellen, welcher Statistik sie gehorchen. Das ist möglich, wenn die Spineigenschaften der Elementaranregungen oder der Typ der Vertauschungsrelationen für die Operatoren der zweiten Quantelung bekannt sind. Es sind zwei Arten von Gasen aus Quasiteilchen bekannt — Gase, die der symmetrischen Statistik zugeordnet sind (BOSE-Gase) oder Gase, die der antisymmetrischen Statistik zugeordnet sind (FERMI-Gase).

Auf dieser Möglichkeit, ein „Gas“ aus Quasiteilchen einzuführen, beruht auch die eigenartige „Rechtfertigung“ der Schlußfolgerungen der Einelektronentheorie, welche auf „unverständliche“ Weise vollkommen befriedigend mit den Versuchsdaten übereinstimmt. Tatsächlich sind in diesen Fällen die Eigenschaften des „Elektrons“ im Einelektronenmodell denen der Quasiteilchen des Mehrelektronenmodells sehr ähnlich.

Wir betrachten zunächst mit WONSSOWSKI (1952) einen ferromagnetischen Kristall in Zuständen mit nur wenig Leitungselektronen (wenig „Doppelstellen“ und „Löcher“), die nahe an der magnetischen Sättigung liegen („nach links“). Unter diesen Annahmen kann man wegen (7,117) setzen:

$$\Phi_q \Phi_q^+, \Psi_q \Psi_q^+, \varphi_q \varphi_q^+ \ll \psi_q \psi_q^+ \approx 1.$$

Dann nimmt der vereinfachte Energieoperator nach (7,117') und (7,118) die Form an:

$$(7,127) \quad \hat{H} = sA + \sum_{q < q'} I_{qq'} (\varphi_q \varphi_q^+ - \varphi_q \varphi_{q'}^+) + \sum_{q < q'} \beta'_{qq'} \Phi_q \Phi_{q'}^+ - \sum_{q < q'} \beta''_{qq'} \Psi_q \Psi_{q'}^+.$$

Zu diesem Operator muß man noch ein Glied hinzufügen, welches den Einfluß angeregter Elektronen berücksichtigt. Setzt man dabei voraus, daß die Zahl der „linken“ Excitonen (d. h. der Gitterpunkte mit angeregten Elektronen mit Linksspin) größer ist als die Zahl der „rechten“ Excitonen, so hat dieses Zusatzglied folgende Form:

$$(7,128) \quad \Delta E (s_r' + s_l') + \sum_{q < q'} I_{qq'}^* (\varphi_q^* \varphi_{q'}^{*+} - \varphi_q^* \varphi_{q'}^{*+}),$$

wo φ_q^* , $\varphi_{q'}^{*+}$ die Operatoren der zweiten Quantelung für die rechten Excitonen und $I_{qq'}^*$ das Austauschintegral zwischen Elektronen angeregter und nicht-angeregter Gitterpunkte („einfache“) ist; ΔE ist die Anregungsenergie eines Gitterpunktes mit Exciton (rechtem oder linkem), s_r' ist die Zahl der rechten, s_l' die Zahl der linken Excitonen. Der Wellencharakter der Elementaranregungen wird noch deutlicher, wenn man an Stelle der Operatoren Φ_q , Ψ_q , φ_q , φ^* ihre FOURIER-Amplituden Φ_μ , Ψ_μ , φ_μ , φ_μ^* einführt:

$$(7,129) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_\mu = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{q=1}^N e^{i(\mathbf{k}_\mu^{(1)} \mathbf{R}_q)} \Phi_q; \\ \Psi_\mu = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{q=1}^N e^{i(\mathbf{k}_\mu^{(2)} \mathbf{R}_q)} \Psi_q; \\ \varphi_\mu = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{q=1}^N e^{i(\mathbf{k}_\mu^{(3)} \mathbf{R}_q)} \varphi_q; \\ \varphi_\mu^* = N^{-\frac{1}{2}} \sum_{q=1}^N e^{i(\mathbf{k}_\mu^{(4)} \mathbf{R}_q)} \varphi_q^*, \end{array} \right.$$

wo N die Zahl der Gitterpunkte, \mathbf{R}_q der Radius-Vektor von einem willkürlichen Koordinatenanfang zum Gitterpunkt q in Einheiten der Gitterkonstante ist, und $\mathbf{k}_\mu^{(1)}$, $\mathbf{k}_\mu^{(2)}$, $\mathbf{k}_\mu^{(3)}$ und $\mathbf{k}_\mu^{(4)}$ die Quasimpulse für Doppelstellen, Löcher, einfache rechte und „rechte“ Excitonen sind. Die Periodizitätsbedingungen erfordern, daß die Beträge dieser Vektoren den Beziehungen:

$$(7,130) \quad k_{\mu x}^{(1)} = \frac{2\pi\lambda_x^{(1)}}{G_x}; \quad k_{\mu y}^{(1)} = \frac{2\pi\lambda_y^{(1)}}{G_y}; \quad k_{\mu z}^{(1)} = \frac{2\pi\lambda_z^{(1)}}{G_z} \text{ usw.}$$

genügen, wo $\lambda_x^{(1)}$, $\lambda_y^{(1)}$, $\lambda_z^{(1)}$ ganze Zahlen in den Intervallen $-\frac{1}{2}G_x$ und $\frac{1}{2}G_x-1$, $-\frac{1}{2}G_y$ und $\frac{1}{2}G_y-1$, $-\frac{1}{2}G_z$ und $\frac{1}{2}G_z-1$ sind; G_x , G_y , G_z sind die Maße des Kristalls längs der x , y , z -Achse in Einheiten der Gitterkonstante. Die Vertauschungsrelationen für die neuen Operatoren sind:

$$(7,131) \quad \Phi_\mu \Phi_{\mu'}^+ - \Phi_{\mu'}^+ \Phi_\mu = \delta_{\mu\mu'} \text{ usw.}$$

Benutzt man (7,131) und die Ausdrücke für die neuen Operatoren (7,129), dann erhält man an Stelle von (7,118) einen Energieoperator, der, diagonal gemacht, lautet:

$$(7,132) \quad \hat{H} = AE(s_r' + s_l') + sA + \sum_{\mu} A_{\mu} \varphi_{\mu} \varphi_{\mu}^+ + \sum_{\mu} B_{\mu} \Phi_{\mu} \Phi_{\mu}^+ + \\ + \sum_{\mu} C_{\mu} \Psi_{\mu} \Psi_{\mu}^+ + \sum_{\mu} D_{\mu} \varphi_{\mu}^* \varphi_{\mu}^{*+},$$

wobei abgekürzte Bezeichnungen für die Energie der Quasiteilchen eingeführt sind:

$$(7,133) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{\mu} = \sum_h I_h(R_h) \left[1 - e^{i(\mathbf{k}_\mu^{(3)} \mathbf{R}_h)} \right]; \\ B_{\mu} = \sum_h \beta_h'(R_h) e^{i(\mathbf{k}_\mu^{(1)} \mathbf{R}_h)}; \\ C_{\mu} = - \sum_h \beta_h''(R_h) e^{i(\mathbf{k}_\mu^{(2)} \mathbf{R}_h)}; \\ D_{\mu} = \sum_h I_h^* \left[1 - e^{i(\mathbf{k}_\mu^{(4)} \mathbf{R}_h)} \right]; \\ \mathbf{R}_h = \mathbf{R}_q - \mathbf{R}_{q'}. \end{array} \right.$$

Aus der Definition der Operatoren $\Phi_\mu \Phi_\mu^+$, $\Psi_\mu \Psi_\mu^+$, $q_\mu q_\mu^+$, $q_\mu^* q_\mu^{*+}$ folgt, daß ihre Eigenwerte ganze Zahlen sind: $n_\mu^{(1)}, n_\mu^{(2)}, n_\mu^{(3)}, n_\mu^{(4)} = 0, 1, 2, \dots$. Eigenwerte des Energieoperators (7,132) für ein „Gasgemisch“ aus Doppelstellen, Löchern, einfachen rechten und rechten Excitonen setzen sich additiv aus den Partialenergien (7,133) der vier genannten Typen von Quasiteilchen zusammen. Dieses Modell stellt weniger ein ferromagnetisches Metall als einen ferromagnetischen Halbleiter dar. Benutzt man den Ausdruck für die Energie und die symmetrische Statistik, so kann man die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung M_s bei niedrigen Temperaturen berechnen. Unter Benutzung der üblichen Rechenmethode finden WONSSOWSKI und SCHUR (1948):

$$(7,134) \quad M_s = N\mu_B \left\{ 1 - \left(\frac{T}{\theta_1} \right)^{\frac{3}{2}} + e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \left[1 - \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - e^{-\frac{A+4\beta}{kT}} \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^{\frac{3}{2}} \right\},$$

wenn $\beta' = \beta'' = \beta$ und $\theta_1 \cong \frac{I}{k}$, $\theta_2 \cong \frac{I^*}{k}$, $\theta_3 \cong \frac{|\beta|}{k}$ ist. μ_B ist das BOHRsche Magneton.

Wenn die Excitonen im Halbleiter und die polaren Zustände eine sehr hohe Anregungsenergie $\left(\frac{\Delta E}{kT} \rightarrow \infty, \frac{A}{kT} \rightarrow \infty \right)$ besitzen, so liefern sie praktisch keinen Beitrag zur spontanen Magnetisierung des Halbleiters, und die Formel (7,134) fällt in diesem Falle nach WONSSOWSKI und SCHUR (1948) mit dem bekannten Ausdruck M_s des Austauschmodells zusammen. Ist die spontane Magnetisierung jedoch nur durch Anregungszustände hervorgerufen (das Austauschintegral ist negativ für „Ferromagnonen“ — „einfache rechte“, „Spinwellen“ —), dann bekommt die Temperaturabhängigkeit $M_s(T)$ eine vollkommen andere Form:

$$(7,135) \quad M_s(T) = N\mu_B e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \left[1 - \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

d. h. bei $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$ verschwindet die Excitonen-Magnetisierung. Ferromagnetische Halbleiter dieses Typs besitzen also einen zweiten Curiepunkt im Bereich niedriger Temperaturen bei 0°K . Vorläufig ist diese Voraussage der Theorie noch nicht experimentell belegt.

16. Als zweites Beispiel betrachten wir mit WONSSOWSKI, WLASSOW und SOKOLOV (1951) die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes eines Metalls nach dem Mehrelektronenmodell, und zwar für den Fall, daß die Zahl der Quasiteilchen — Doppelstellen und Löcher —, die die Rolle der Leitungselektronen übernehmen, im Vergleich zu der Zahl der Gitterpunkte klein ist („schlechte Metalle“). Obwohl $\frac{s}{N} \ll 1$ ist, gehört das niedrigste Energieniveau im Kristall zu einem Band des Energiespektrums, für welches $s \neq 0$ ist. Auf Grund der Voraussetzung $s \ll N$ kann man (7,117) annähernd folgendermaßen schreiben:

$$\varphi_q \varphi_q^+ + \psi_q \psi_q^+ \approx 1 \quad \text{und} \quad \sum_{q=1}^N (\varphi_q \varphi_q^+ + \psi_q \psi_q^+) \approx N.$$

Nehmen wir außerdem an, daß der Kristall nicht ferromagnetisch ist, so ist im niedrigsten Energiezustand $m = 0$. Dieses Ergebnis erlaubt zusammen mit (7,117) in genügender Näherung die weitere Annahme

$$\varphi_q \sim \psi_q \sim \varphi_q^+ \sim \psi_q^+ \sim \text{const} \sim \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Lassen wir Glieder mit den Produkten vierter Ordnung der Operatoren Φ_q und Ψ_q weg und ersetzen wir die Zahlen s nach (7,117) im ersten Summanden von (7,118), so finden wir folgenden Ausdruck für die Energie eines schwach polarisierbaren Metalls:

$$(7,136) \quad \hat{H} = \frac{1}{2} A \sum_{q=1}^N (\Phi_q \Phi_q^+ + \Psi_q \Psi_q^+) + \frac{1}{2} \sum_{q=1}^N I_{aq} \sum_{q'=1}^N (\Phi_{q'} \Phi_{q'}^+ + \Psi_{q'} \Psi_{q'}^+) + \\ + \sum_{(q \neq q')} [(\Phi_{q'} \Phi_q^+ + \Phi_q \Phi_{q'}^+) \beta'_{qq'} - (\Psi_{q'} \Psi_q^+ + \Psi_q \Psi_{q'}^+) \beta''_{qq'}].$$

Die Austausch- und Übertragungsintegrale hierin sind Funktionen des Abstandes der Gitterpunkte. Bezeichnet man den Abstand der Gitterpunkte q und q' in der Gleichgewichtslage mit $\mathbf{R}_{qq'}^0$, so ist:

$$(7,137) \quad \mathbf{R}_{qq'} = \mathbf{R}_{qq'}^0 + \Delta \mathbf{R}_{qq'}; \quad \Delta \mathbf{R}_{qq'} = \Delta \mathbf{R}_q - \Delta \mathbf{R}_{q'},$$

wo $\Delta \mathbf{R}_q$ die durch die Wärmebewegung hervorgerufene Verschiebung des q -ten Gitterpunktes ist. Unter der Voraussetzung kleiner Verschiebungen kann man die Integrale $I_{qq'}$, $\beta'_{qq'}$ und $\beta''_{qq'}$ nach Potenzen dieser Verschiebungen entwickeln. Damit kann man vom Energieoperator (7,136) einen Störungsteil abtrennen, der die Wechselwirkung der Doppelstellen und Löcher mit den Phononen der Wärmebewegung darstellt. Weiter geht die Rechnung dann wie üblich. An Stelle der Operatoren Φ_q und Ψ_q führen wir ihre FOURIER-Amplituden (7,129) ein, linearisieren damit das nullte Glied des Operators (7,136) und finden die Energie der Elementaranregungen. Dann bestimmen wir den Störungsoperator. Wir entwickeln dazu die Verschiebung $\Delta \mathbf{R}_{qq'}$ nach ebenen Wellen. Wir gewinnen aus diesen Matrixelementen des Energieoperators der Störung nach bekannten Regeln die Bewegungsgleichung des Problems. Diese Gleichung läßt sich wegen mathematischer Komplikationen schwer lösen, doch kann man die Temperaturabhängigkeit der Verteilungsfunktion von Doppelstellen und Löchern bestimmen. Damit kann man die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes berechnen. Als Ergebnis dieser Berechnungen finden WONSSOWSKI, WLASSOW und SOKOLOV (1950), daß bei Temperaturen nahe bei 0°K , oder genauer, für $T \ll \frac{\theta^2}{\theta'}$ oder $T \ll \frac{\theta^2}{\theta''}$

$$(7,138) \quad \varrho \sim T$$

ist, während für $T \gg \frac{\theta^2}{\theta'}$ oder $T \gg \frac{\theta^2}{\theta''}$ und endlich für $T \ll \theta, \theta', \theta''$

$$(7,139) \quad \varrho \sim T^2$$

ist. Dabei ist θ die normale DEBYESche charakteristische Temperatur, und $\theta' = \frac{\beta'}{k}$, $\theta'' = \frac{\beta''}{k}$ sind entsprechende kritische Temperaturen für Doppelstellen und Löcher. Die angegebenen Temperaturbereiche haben eine einfache physikalische Bedeutung. In der Tat gilt für die mittlere Energie der Doppelstellen und Löcher (bis auf eine additive Konstante):

$$\bar{\epsilon}' - \frac{1}{2} (A + D) \cong \overline{\beta' (ak')^2} \sim kT;$$

$$\overline{ak'} \sim \left(\frac{T}{\theta'}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{und} \quad \overline{ak''} \sim \left(\frac{T}{\theta''}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Für die mittlere Energie der Phononen erhalten wir ebenso $\bar{\epsilon}_f = \hbar\omega_f = \hbar u_0 \bar{f}$; $\bar{f} \sim \frac{T}{a\theta}$ oder $a\bar{f} \sim \frac{T}{\theta}$. Folglich gilt für $T \gg \frac{\theta^2}{\theta'}$ der Fall $\bar{f} \gg \bar{k}'$ und für $T \ll \frac{\theta^2}{\theta'}$ entsprechend $\bar{f} \ll \bar{k}'$. Die Grenzen dieser Gebiete $\frac{\theta^2}{\theta'}$ oder $\frac{\theta^2}{\theta''}$ liegen im Temperaturintervall von 1–10° K. Tatsächlich ist β' , $\beta'' \sim 10^{-12} - 10^{-13}$ erg, $\theta \sim 10^2$, und wegen $\theta' = \frac{\beta'}{k}$, $\theta'' = \frac{\beta''}{k}$ haben wir $\theta' \sim \theta'' \sim 10^3 - 10^4$ und $\frac{\theta^2}{\theta'} \sim \frac{\theta^2}{\theta''} \sim 1^\circ - 10^\circ$ K.

Der Versuch¹⁾ bestätigt dieses Ergebnis. Wirklich entspricht die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei einer großen Zahl „schlechter“ Metalle, wie z. B. Graphit, Platin, Hafnium, Zirkon, Cäsium, Wolfram u. a., nicht dem von der Einelektronentheorie vorausgesagten Ergebnis ($\sim T^5$), sondern ergibt eine sehr gute qualitative Übereinstimmung mit den oben erhaltenen Resultaten. Es sind jedoch sorgfältige Untersuchungen im Bereich niedriger Temperaturen und in erster Linie eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Elektronenanteils der spezifischen Wärme notwendig, um eine endgültige Aussage über die Art der Statistik zu machen, der die elementaren Elektronenanregungen in diesen und anderen Metallen gehorchen. Man kann ferner zeigen, daß auch im Fall stark polarer Kristalle ($s \sim n$) die Elementaranregungen (die im vorliegenden Falle kleine Abweichungen von der vollständigen Polarität bedeuten) der BOSE-Statistik genügen, und daß die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ebenfalls linear oder quadratisch wird.

17. Die betrachteten Varianten des polaren Mehrelektronenmodells sind nicht die einzig möglichen. Man kann als System der Einelektronenfunktionen für die antisymmetrisierten Produkte (6,2') an Stelle der hier benutzten Atomfunktionen, auch die Einteilchenfunktionen der Einelektronentheorie (4,15) verwenden. Am ausführlichsten wurde diese Wahl der Funktion (6,2') von HEILIKMAN (1943) [s. a. SLATER und SHOCKLEY (1936), SLATER (1937), WANNIER (1937)] dargestellt. Beschränkt man sich auf die Berücksichtigung nur einer Zone, und nimmt man ferner an, daß die Zahl

¹⁾ Vgl. MAC DONALD, Progr. Metal Physics 3, 42, 1952 (Anm. d. deutsch. Red.).

der Elektronen gleich der Zahl der Gitterpunkte ist, dann zerfallen die Bänderniveaus, von denen jedes durch einen bestimmten Wert des Quasiimpulses \mathbf{k}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) charakterisiert wird, in vier Gruppen:

1. Niveaus, die von einem Elektron mit „rechtem“ Spin besetzt sind, 2. Niveaus, die von einem Elektron mit „linkem“ Spin besetzt sind, 3. Niveaus, die von zwei Elektronen mit verschiedenem Spin besetzt sind, 4. Niveaus, die unbesetzt sind.

Die Nummern der ersten Gruppe bezeichnen wir mit $h_1 h_2 \dots h_t$ (t ist die Anzahl derartiger Niveaus), die Nummern der zweiten Gruppe mit $k_1 k_2 \dots k_u$ (u ihre Zahl), die Nummern der dritten Gruppe mit $f_1 f_2 \dots f_s$ (s ihre Zahl) und die Nummern der vierten Gruppe mit $g_1 g_2 \dots g_s$ (s ihre Zahl). Die Wellenfunktion (6,2) nimmt dann folgende Form an:

$$(7,140) \quad \psi_{f_1 \dots f_s; g_1 \dots g_s; h_1 \dots h_t; k_1 \dots k_u}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \\ = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_P \eta_P P \psi_{\mathbf{k}_{f_1}}(\mathbf{r}_{f_1}) \psi_{\mathbf{k}_{f_1}}(\mathbf{r}_{g_1}) \dots \psi_{\mathbf{k}_{f_s}}(\mathbf{r}_{f_s}) \psi_{\mathbf{k}_{f_s}}(\mathbf{r}_{g_s}) \psi_{\mathbf{k}_{h_1}}(\mathbf{r}_{h_1}) \dots \\ \dots \psi_{\mathbf{k}_{h_t}}(\mathbf{r}_{h_t}) \psi_{\mathbf{k}_{k_1}}(\mathbf{r}_{k_1}) \dots \psi_{\mathbf{k}_{k_u}}(\mathbf{r}_{k_u}) C_R(\sigma_{f_1}) C_L(\sigma_{g_1}) \dots \\ \dots C_R(\sigma_{f_s}) C_L(\sigma_{g_s}) C_R(\sigma_{h_1}) \dots C_R(\sigma_{h_t}) C_L(\sigma_{k_1}) \dots C_L(\sigma_{k_u}).$$

Setzt man diese Funktionen in (6,1) und anschließend in die Wellenfunktion (1,5) ein, so erhält man ein Gleichungssystem vom Typ (6,2). Die Matrixelemente sind in diesem Gleichungssystem jedoch dann nicht Funktionen der Gitterpunktnummern, wie das in (7,77) der Fall war, sondern Funktionen der Quasiimpulse. Insbesondere hat das diagonale Matrixelement folgendes Aussehen:

$$(7,141) \quad (fgh | \hat{H} | fgh) = 2 \sum_f E(\mathbf{k}_f) + \sum_h E(\mathbf{k}_h) + \sum_k E(\mathbf{k}_k) + \\ + 4 \sum_{f < f'} B(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_{f'}) + 2 \sum_{p, f} B(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_f) + \sum_{p < p'} B(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_{p'}) + \\ + \sum_f B(\mathbf{k}_f) - 2 \sum_{f < f'} I(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_{f'}) - \sum_{p, f} I(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_f) - \\ - \sum_{p < p'} I(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_{p'}),$$

wo $E(\mathbf{k})$ die Elektronenenergie ist, die nach Gleichung (4,2) der Einelektronentheorie bestimmt wird. $B(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ und $B(\mathbf{k})$ sind jeweils die Energien der elektrostatischen Wechselwirkung zweier Elektronen verschiedener Niveaus bzw. ein und desselben Niveaus,

$$B(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

$$B(\mathbf{k}) = \int |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

und $I(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ ist das Austauschintegral:

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}.$$

Wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen verschwinden die nicht-diagonalen Matrixelemente in (6,2), wenn die Spinsumme in verschiedenen Zuständen verschieden ist. Deshalb zerfallen die Gleichungen in Systeme gleicher Spinquantenzahl m . Bei einfachen oder doppelten Vertauschungen kann sich bei konstantem m die Zusammensetzung der Indizes $f'g'h'$ in den nichtdiagonalen Matrixelementen ($fgh \mid \hat{H} \mid f'g'h'$) von der Zusammensetzung der f, g, h unterscheiden. Dreifache Vertauschungen ergeben wegen der Orthogonalität der Wellenfunktionen (4,15) stets ein verschwindendes Matrixelement. Von Null verschiedene Elemente kommen bei einfachen Vertauschungen nur im Falle des Austausches zweier einzelner Spins verschiedenen Vorzeichens vor, schematisch:

$$\psi_{\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}) C_R(\sigma_h) \psi_{\mathbf{k}_k}(\mathbf{r}') C_L(\sigma_k) \rightarrow \psi_{\mathbf{k}_k}(\mathbf{r}) C_R(\sigma_k) \psi_{\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}') C_L(\sigma_h).$$

Das zugehörige Matrixelement ist gerade das negative Austauschintegral. Alle anderen einfachen Vertauschungen (eines doppelten Niveaus mit einem leeren, eines doppelten mit einem rechten oder linken einzelnen, eines leeren mit einem einzelnen, Zerfall eines doppelten in zwei einfache und Bildung eines doppelten aus zwei einfachen) führen für die Funktionen (4,15) zu verschwindenden Matrixelementen. Bei der Vertauschung eines doppelten Niveaus mit einem linken einzelnen Niveau hat das Matrixelement z. B. folgende Form:

$$\int \psi_{\mathbf{k}_f}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}_k}^*(\mathbf{r}) \mid \psi_{\mathbf{k}_g}(\mathbf{r}')^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}';$$

benutzt man (4,15), so erhält man:

$$\int e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_k) \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) u^*(\mathbf{k}_k, \mathbf{r}) \mid u(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}')^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Führen wir Relativkoordinaten $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \varrho$ ein und rechnen \mathbf{r} von den Gitterpunkten \mathbf{a}_i aus, d. h. $\mathbf{r} = \mathbf{a}_i + \mathbf{R}$, so folgt:

$$\sum_i e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_k) \cdot \mathbf{a}_i} \int e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_k) \cdot \mathbf{R}} u(\mathbf{k}_f; \mathbf{R}) u(\mathbf{k}_k; \mathbf{R}) \mid u(\mathbf{k}_f; \mathbf{R} - \varrho)^2 v(|\varrho|) d\varrho d\mathbf{R},$$

was wegen $(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_k) \neq 0$ verschwindet. Bei doppelten Vertauschungen (gleichzeitiger Platztausch zweier Einzelniveaus mit Löchern, Zerfall und Bildung zweier doppelter, gleichzeitige Vertauschung zweier einzelner mit zwei doppelten und zwei leeren) werden die Matrixelemente nicht verschwinden, wenn die Differenz der Quasiimpulse des neuen und des Ausgangszustandes für zwei Elektronen dem absoluten Wert nach gleich ist (Gesetz der Erhaltung des Quasiimpulses):

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 = \pm (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2).$$

HEILIKMAN (1943) betrachtete den Fall eines Ferromagnetikums bei niedrigen Temperaturen, in dem die Gesamtzahl der Linkspins $u + s = l$ klein ist (d. h. $l \ll N$). Nimmt man für die Funktionen (4,15) die Näherung starker Bindung an:

$$(7,142) \quad \varphi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=0}^N e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i)} \varphi_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_i),$$

so bekommt die Gleichung (6,2) [s. auch (7,141)] folgende Form:

$$(7,143) \quad \begin{aligned} E' a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}, \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}, \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{h_t}) = \\ = (fgh | \hat{H} | fgh) a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}, \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}, \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{h_t}) - \\ - \sum_{\mathbf{k}_h, \mathbf{k}_k} I(\mathbf{k}_h, \mathbf{k}_k) a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}, \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}, \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_k \dots \mathbf{k}_{h_t}) + \\ + \sum_{\mathbf{k}_f < \mathbf{k}_{f_1}; \mathbf{k}_h, \mathbf{k}_{h_1}} I(\mathbf{k}_{f_1}, \mathbf{k}_h) \delta[\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_h \pm (\mathbf{k}_{f_1} - \mathbf{k}_{h_1})] \times \\ \times a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_h \dots \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}; \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}; \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_f \dots \mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{h_t}) + \\ + \sum_{\mathbf{k}_g < \mathbf{k}_{g_1}; \mathbf{k}_h, \mathbf{k}_{h_1}} I(\mathbf{k}_{g_1}, \mathbf{k}_h) \delta[\mathbf{k}_g - \mathbf{k}_h \pm (\mathbf{k}_{g_1} - \mathbf{k}_{h_1})] \times \\ \times a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}; \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_h \dots \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}; \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_g \dots \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{h_t}) - \\ - \sum_{\mathbf{k}_f < \mathbf{k}_g; \mathbf{k}_h \neq \mathbf{k}_{h_1}} I(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_g) \delta[\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_h \pm (\mathbf{k}_g - \mathbf{k}_{h_1})] \times \\ \times a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_h \dots \mathbf{k}_{f_s}; \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}; \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_f \dots \mathbf{k}_g \dots \mathbf{k}_{h_t}). \end{aligned}$$

Wie beim polaren Modell kann man auch die Gleichungen (7,143) mit Hilfe der Operatoren vom Typ (7,116) in die Form der zweiten Quantelung bringen. Führt man die entsprechenden Rechnungen aus, so erhält man

$$(7,144) \quad \begin{aligned} \hat{H}_a = (fgh | \hat{H} | fgh) - \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2} I(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \varphi_{\mathbf{k}_1}^+ \varphi_{\mathbf{k}_2}^+ \psi_{\mathbf{k}_1}^+ + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 < \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2}} I(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1) \Phi_{\mathbf{k}_1} \Phi_{\mathbf{k}'_1}^+ \Phi_{\mathbf{k}_2} \Phi_{\mathbf{k}'_2}^+ \varphi_{\mathbf{k}'_1}^+ \varphi_{\mathbf{k}'_2}^+ \delta[\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 \pm (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2)] + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 < \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2}} I(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_1) \Psi_{\mathbf{k}_1} \Psi_{\mathbf{k}'_1}^+ \Psi_{\mathbf{k}_2} \Psi_{\mathbf{k}'_2}^+ \varphi_{\mathbf{k}'_1}^+ \varphi_{\mathbf{k}'_2}^+ \delta[\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 \pm (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2)] - \\ - \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}'_1 \neq \mathbf{k}'_2}} I(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1) \Phi_{\mathbf{k}_1} \Phi_{\mathbf{k}'_1}^+ \Psi_{\mathbf{k}_2} \Psi_{\mathbf{k}'_2}^+ \varphi_{\mathbf{k}'_1}^+ \varphi_{\mathbf{k}'_2}^+ \delta[\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 \pm (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2)]. \end{aligned}$$

Da die Zahl der rechten Einzelniveaus groß ist, kann man setzen:

$$\varphi_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}'}^+ \sim 1;$$

Weiter gewinnen wir aus (7,144) bei Benutzung der δ -Funktion:

$$(7,145) \quad \begin{aligned} \hat{H}_a = (fgh | \hat{H} | fgh) - \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2} I(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \psi_{\mathbf{k}_1}^+ \psi_{\mathbf{k}_2}^+ + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 < \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}}} I(\mathbf{k}) \Phi_{\mathbf{k}_1} \Phi_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}}^+ \Phi_{\mathbf{k}_2} \Phi_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}}^+ + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 < \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}}} I(\mathbf{k}) \Psi_{\mathbf{k}_1} \Psi_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}}^+ \Psi_{\mathbf{k}_2} \Psi_{\mathbf{k}_2 + \mathbf{k}}^+ - \\ - \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}}} I(\mathbf{k}) \Phi_{\mathbf{k}_1} \Phi_{\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}}^+ \Psi_{\mathbf{k}_2} \Psi_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}}^+ \\ (\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}'_2 - \mathbf{k}_2). \end{aligned}$$

setzt man nach (7.129) für die Operatoren $\Phi_{\mathbf{k}}, \Phi_{\mathbf{k}}^+, \Psi_{\mathbf{k}}, \Psi_{\mathbf{k}}^+$ ihre FOURIER-Amplituden ein und vernachlässigt man, nach HEILIKMAN, das Glied mit $\Phi_{\mathbf{k}_1} \Psi_{\mathbf{k}_2}^+$, so erhält man aus (7.145), wenn man noch für die Austauschintegrale die Näherung starker Bindung benutzt:

$$I(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} I(\mathbf{n}),$$

so \mathbf{n} ganzzahlige Gittervektoren sind, schließlich:

$$(7.146) \quad H_a = (fgh | \hat{H} | fgh) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} A(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \Phi_{\mathbf{n}} \Phi_{\mathbf{n}}^+ \Phi_{\mathbf{m}} \Phi_{\mathbf{m}}^+ + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} A(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \Psi_{\mathbf{n}} \Psi_{\mathbf{n}}^+ \Psi_{\mathbf{m}} \Psi_{\mathbf{m}}^+ - \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m}} A(\mathbf{n} - \mathbf{m}) \Phi_{\mathbf{n}} \Phi_{\mathbf{n}}^+ \Psi_{\mathbf{m}} \Psi_{\mathbf{m}}^+.$$

Das Energiespektrum der Ferromagnetika besteht also aus zwei Teilen: 1. die in das diagonale Element eingehenden Translationsenergien der doppelten und leeren Niveaus sind die Energien der Leitfähigkeit der Elektronen — der Quasiteilchen, die der FERMI-Statistik genügen; 2. die Glieder mit den Austauschintegralen und den Operatoren Φ_q, Ψ_q stellen die Wechselwirkung zwischen Doppelstellen und Löchern — den Quasiteilchen, die der symmetrischen Quantenstatistik unterworfen sind — dar. Aus (7.141) erhalten wir tatsächlich:

$$(fgh | H | fgh) = 2 \sum_f E(\mathbf{k}_f) + \sum_h E(\mathbf{k}_h) + \sum_k E(\mathbf{k}_k) + \sum_f E(\mathbf{k}_f) - \sum_g E(\mathbf{k}_g).$$

BONTSCH-BRUJEWITSCH und TJABLIKOW (1951) betrachteten ein analoges Problem mit Elementaranregungen vom FERMISCHEN Typ nach dem allgemeinen Schema von BOGOLJUBOW. Dabei nahmen sie an, daß die Zahl der Elektronen klein ist gegen die Zahl der Gitterpunkte, und daß alle Integrale vom Typ (7.18) von erster Ordnung klein sind. Die Diagonalisierung des Energieoperators (7.9) wird mit Hilfe einer unitären Transformation durchgeführt. Es stellt sich heraus, daß die Effektivmasse der FERMI-Quasiteilchen von der Dichte des Elektronengases im Gitter abhängt. In der Rechnung von HEILIKMAN stimmen die Effektivmassen der Doppelstellen und Löcher mit den Effektivmassen dieser Quasiteilchen nach dem Einelektronenmodell überein.

Die angegebenen Beispiele setzten ausführlich den allgemeinen Inhalt der bestehenden Mehrelektronenmodelle der Kristalle auseinander. Ein Vergleich mit § 4 zeigt, daß die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung nicht trivial ist, sondern zu einem wesentlich vollständigeren Verständnis der in den Kristallgittern fester Körper vor sich gehenden Erscheinungen führt. Die Entwicklung allgemeiner Verfahren auf der Grundlage der zweiten Quantelung und der Methode der Elementaranregungen — der Quasiteilchen — eröffnen große Möglichkeiten zur Durchführung von quantitativen Berechnungen verschiedener statischer und kinetischer Erscheinungen in Metallen und Halbleitern.

§ 8. Sonderfall der Modelle für Übergangselemente mit Wechselwirkung der äußeren und inneren Elektronen

Eine große Zahl von Metallen und Halbleitern gehört zur Gruppe der sogenannten Übergangselemente, d. h. der Elemente, deren isolierte Atome innere unvollständige Elektronenschalen besitzen. Bei der Kondensation der Atome im Kristall tritt die besondere Struktur ihrer Elektronenwolke in eigenartigen Charakter des Elektronen-Energiespektrums des Kristallgitters in Erscheinung. Darauf beruhen auch alle „Anomalien“ der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Metalle der Übergangsgruppen im Vergleich zu den entsprechenden Eigenschaften einfacher Metalle.

Gewöhnlich benutzt man in den Arbeiten über die Quantentheorie der Übergangsmetalle¹⁾ das Einelektronenmodell [vgl. MOTT-JONES (1936)]. WONSSOWSKI (1946) hat ein Modell versucht, in welchem die Elektronenwechselwirkung wenigstens teilweise berücksichtigt wird. Es wird angenommen, daß man im Kristall „äußere“ (Valenz-) Elektronen und „innere“ *d*-Elektronen unterscheiden kann, wie im isolierten Atom. Eine solche Aufteilung ist natürlich nicht wörtlich zu nehmen, weil alle Elektronen im Metall zweifelsohne eine starke Wechselwirkung aufeinander ausüben. Deshalb darf man dieses Modell nur als erste, mehr oder weniger berechtigte Näherung betrachten. In nullter Näherung mögen die äußeren und inneren Elektronen keine Wechselwirkung aufeinander ausüben. Die Wechselwirkung behandeln wir dann als kleine Störung.

Es besteht Grund zu der Vermutung, daß der Ferromagnetismus auf der Wechselwirkung der inneren Elektronen untereinander beruht. Die gegenseitige Wechselwirkung zwischen inneren und äußeren Elektronen muß einen Einfluß auf das Verhalten der Letztgenannten ausüben. Eine gegenseitige Wechselwirkung zwischen den äußeren und den inneren Elektronen bringt für das gewöhnliche Einelektronenmodell keine prinzipiellen Änderungen mit sich. Insbesondere werden beim Fehlen von Wärmeschwingungen des Gitters die Elektronen ohne Widerstand durch dieses hindurchgehen usw., weil diese Grundeigenschaften, wie wir gesehen haben, aus den allgemeinsten Voraussetzungen folgen (s. Abschnitt 4 und 5). Jedoch können Austauschkräfte der angegebenen Art das Energiespektrum der Elektronen im Kristall beeinflussen.

In dem erwähnten Modell werden die inneren Elektronen nach dem Mehrelektronen-Austauschmodell und die äußeren nach dem Einelektronenmodell beschrieben. Die Wechselwirkung zwischen diesen beiden Elektronengruppen wird als kleine Störung behandelt. In Analogie zu (6.1) und (6.2) kann man die vollständige Wellenfunktion unseres Systems in der Form schreiben:

$$\begin{aligned}
 (8,1) \quad \Psi_{s+d}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma, \sigma_1, \dots, \sigma_N) = \\
 = [(N+1)!]^{-\frac{1}{2}} N^{-\frac{1}{2}} \sum_{h_1 \dots h_r} \left\{ a(h_1 \dots h_r) \times \right. \\
 \times \left[\sum_Q \frac{1}{Q} Q e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \cdot \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \right. \\
 \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) C_R(\sigma_{h_1}) \dots C_R(\sigma_{h_r}) C_L(\sigma_{k_1}) \dots C_L(\sigma_{k_u}) \left. \right\},
 \end{aligned}$$

¹⁾ Vgl. hierzu VAN VLECK, Rev. Mod. Phys. **25**, 220, 1953 (Anm. d. deutsch. Red.).

wo h_1, h_2, \dots, h_r die Nummern der r Gitterpunkte mit Rechtsspin der inneren Elektronen sind, $\varphi_j(\mathbf{r})$ ist die Ortsfunktion, C_R und C_L sind die Spinfunktionen des d -Elektrons am Gitterpunkt j ; $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ist die Wellenfunktion des äußeren Elektrons nach dem Einelektronenmodell (4,15). Q ist eine beliebige der $(N+1)!$ Permutationen aller Elektronen des Systems. Die mittlere Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen ist in unserer Näherung:

$$(8,2) \quad \overline{E}_{s+d} = \int \Psi_{s+d}^* \left[\sum_{j=1}^N v(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \right] \Psi_{s+d} d\tau.$$

Setzen wir (8,1) in (8,2) ein, so erhalten wir:

$$(8,3) \quad \overline{E}_{s+d} = N^{-1} \sum_{h_1 \dots h_r} |a(h_1 \dots h_r)|^2 \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} u^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \dots C_L(\sigma_{k_u}) \times \\ \times \left[\sum_{j=1}^N v(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \right] \sum_Q \eta_Q Q e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots C_L(\sigma_{k_u}) d\tau,$$

Nimmt man nämlich die exakte Orthogonalität der Atomfunktionen φ_i an, so fallen alle Glieder in (8,3) automatisch fort, die Faktoren der Form $a^*(h_1 \dots h_r) a(h'_1 \dots h'_r)$ mit $h_i \neq h'_i$ ($i = 1, 2, \dots, r$) enthalten. Es bleiben in (8,3) nur eine verhältnismäßig geringe Zahl von Gliedern und zwar nur diejenigen, für welche die Permutation Q die Identität oder eine einfache Vertauschung der Koordinaten des äußeren Elektrons mit denen eines beliebigen inneren Elektrons ist. Die identische Permutation (s. § 7) gibt einfach die Energie der quasiklassischen Wechselwirkung zwischen den äußeren und inneren Elektronen. Der zweite Permutationstyp gibt die gesuchte Austauschenergie. Um etwas Bestimmtes vor Augen zu haben, nehmen wir an, daß das äußere Elektron Rechtsspin besitzt, dann werden wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen im Ausdruck für die Austauschenergie schließlich nur diejenigen Glieder bleiben, welche einer Vertauschung der Koordinaten des s -Elektrons und irgendeines beliebigen d -Elektrons mit Rechtsspin entsprechen. Das ergibt:

$$(8,4) \quad \overline{E}_{s+d} = -N^{-1} \sum_{h_1 \dots h_r} |a(h_1 \dots h_r)|^2 \sum_{j=1}^r \int_0^{Na} e^{i\mathbf{k}'(\mathbf{r}' - \mathbf{r})} u^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \varphi_{h_j}^*(\mathbf{r}') \times \\ \times v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) u(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \varphi_{h_j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}.$$

Infolge der Periodizität der Funktion $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ hängt (8,4) nicht von der Nummer des Gitterpunktes ab:

$$(8,5) \quad \int_0^{Na} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})} u^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) u(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = I(\mathbf{k}),$$

wo $I(\mathbf{k})$ nur noch eine Funktion des Quasiimpulses \mathbf{k} ist. Setzt man (8,5) in (8,4) ein, dann sieht man, daß die unbekannten Amplituden $a(h_1 \dots h_r)$ nur in der Kombination $\sum_{h_1 \dots h_r} |a(h_1 \dots h_r)|^2 = 1$ [nach der Normierungsbedingung (8,1)] eingehen. Als Ergebnis erhalten wir $\overline{E}_{s+d} = -\frac{r}{N} I(\mathbf{k})$. Die analoge

Rechnung für den Fall, daß das s -Elektron Linksspin aufweist, führt zu

$$\bar{E}_{s+d} = - \frac{N-r}{N} I(\mathbf{k}) \text{ oder allgemein:}$$

$$(8,6) \quad \bar{E}_{s+d} = - \frac{1}{2} (1 + \mu\sigma) I(\mathbf{k}),$$

wo μ das mittlere magnetische Moment der inneren Elektronen an einem Gitterpunkt und $\sigma (\sigma = \pm 1)$ das magnetische Moment des s -Elektrons ist. (8,6) zeigt, daß die Austauschenergie durch die Größe der Magnetisierung der inneren Elektronen bestimmt ist. Das Glied mit $\mu\sigma$ in (8,6) kann man anschaulich als „effektives quasimagnetisches Feld“ erklären, welches, von den inneren mit spontaner Magnetisierung versehenen Elektronen hervorgerufen, die äußeren „vormagnetisiert“. Die Größe dieses „Feldes“ wird durch die elektrische Wechselwirkung der Elektronen bestimmt, sie ist mit der normalen gegenseitigen Wechselwirkung der inneren Elektronen vergleichbar und hängt vom Zustand des äußeren Elektrons ab. Wenn man für die Einelektronenfunktion die Näherung der starken Bindung (7,142) benutzt, dann wird das Austauschintegral (8,5) bei Berücksichtigung der nächsten Nachbarn für ein einfaches kubisches Gitter

$$(8,7) \quad I(\mathbf{k}) = I_0 + 2 I (\cos k_1 + \cos k_2 + \cos k_3),$$

wo

$$(8,8) \quad I_0 = \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \chi_j^*(\mathbf{r}') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_j(\mathbf{r}') \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

das Austauschintegral zwischen den d - und s -Elektronen an einem Gitterpunkt ist [$\chi_j(\mathbf{r})$ ist die Atomfunktion des s -Elektrons].

$$(8,9) \quad I = \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \chi_{j\pm 1}^*(\mathbf{r}') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_j(\mathbf{r}') \chi_{j\pm 1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

ist das entsprechende Integral für zwei benachbarte Atome. Die Energie des Valenzelektrons ist in derselben Näherung nach der gewöhnlichen Theorie

$$(8,10) \quad E_0 = b_0 + 2b (\cos k_1 + \cos k_2 + \cos k_3).$$

Aus einem Vergleich von (8,9) und (8,10) erkennt man, daß die Wirkung der Austauschkräfte durch die Abhängigkeit der Integrale b_0 und b von $\mu\sigma$ zustande kommen. In der Näherung der Effektivmasse (wenn man $\cos k_i = 1 - \frac{1}{2} k_i^2 + \dots$ setzen kann) hat die Gesamtenergie des Systems, unter Berücksichtigung seiner Austauschenergie mit den d -Elektronen, folgende Form:

$$(8,11) \quad E = E_0 + \bar{E}_{s+d} = \alpha - \alpha' \mu\sigma + (\beta + \beta' \mu\sigma) (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2),$$

wo

$$(8,12) \quad \begin{cases} \alpha = b_0 + 6b - \frac{1}{2} (I_0 + 6I), & \alpha' = \frac{1}{2} (I_0 + 6I), \\ \beta = -b + \frac{1}{2} I, & \beta' = \frac{1}{2} I. \end{cases}$$

Die Glieder mit $\mu\sigma$ verursachen im „Gas“ der äußeren Elektronen des Ferromagnetikums in der Umgebung des CURIE-Punktes, in der sich der Wert der Magnetisierung μ stark ändert, eine merkbare Änderung der Geschwindigkeitsverteilung sowie eine Änderung der Effektivmasse der äußeren Elektronen. Nach der Definition (4,37) und wegen (8,11) ist die Effektivmasse

$$(8,13) \quad m^* = \frac{\hbar^2}{2(\beta + \beta'\mu\sigma) a^2}.$$

Zur Abschätzung dieser Ergebnisse betrachten wir die freie Energie des Gesamtsystems von s - und d -Elektronen. In der vorliegenden Näherung kann man sie als Summe betrachten

$$(8,14) \quad F = F_0(\mu, T) + F_1,$$

wo $F_0(\mu, T)$ die freie Energie der d -Elektronen bei vorgegebenem μ und T ist, die ohne Berücksichtigung der gegenseitigen Wechselwirkung (8,6) berechnet wurde. F_1 ist die freie Energie des „Gases“ der s -Elektronen; bei der Berechnung dieses Wertes muß jedem s -Elektron die Energie (8,11) zugeschrieben werden. Wenn man die starke Entartung dieses Gases berücksichtigt, kann man an Stelle der freien Energie F_1 einfach die Energie nehmen. Bezeichnen wir die Zahl der s -Elektronen mit Rechtsspin im Einheitsvolumen mit n_+ und die Zahl derartiger Elektronen mit Linksspin mit n_- , so haben wir

$$(8,15) \quad n_+ + n_- = n, \quad n_+ - n_- = n\mu',$$

wo n die Gesamtzahl der s -Elektronen in der Volumeneinheit und μ' ihre mittlere Magnetisierung an einem Gitterpunkt ist. Die Energie des Gases ist nach bekannten Formeln:

$$(8,16) \quad \frac{3}{5} (n_+ \zeta_+ + n_- \zeta_-),$$

wo $\zeta_+ \neq \zeta_-$ jeweils die Grenzenenergien (chemische Potentiale) der s -Elektronen mit rechtem und linkem Spin bedeuten:

$$(8,17) \quad \zeta_+ = \frac{\hbar^2}{2m_+^*} \left(\frac{3n_+}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{und} \quad \zeta_- = \frac{\hbar^2}{2m_-^*} \left(\frac{3n_-}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}}.$$

Hier sind m_+^* und m_-^* die Effektivmassen der s -Elektronen, jeweils mit rechtem und linkem Spin. Im ersten Falle ist $\mu\sigma = +\mu$ und im zweiten $\mu\sigma = -\mu$. Mit den Formeln (8,11), (8,13) bis (8,17) erhält man schließlich

$$(8,18) \quad F(\mu, \mu', T) = F_0(\mu, T) + n \left[-\alpha' \mu \mu' + \lambda (\beta + \beta' \mu) (1 + \mu')^{\frac{5}{3}} + \lambda (\beta - \beta' \mu) (1 - \mu')^{\frac{5}{3}} \right]$$

mit der Abkürzung

$$(8,19) \quad \lambda = \frac{(3\pi^2)^{\frac{5}{3}}}{10\pi^2} \sim 3.$$

Aus der Forderung, daß die freie Energie (8,18) ein Minimum sein muß:

$$(8,20) \quad \frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{\partial F}{\partial \mu'} = 0; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \mu^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \mu'^2} > 0,$$

kann man prinzipiell die Größen der Magnetisierung μ und μ' finden, d. h. den Zustand des „Gases“ der s -Elektronen bestimmen.

Da die allgemeine Form der Funktion $F_0(\mu, T)$ unbekannt ist, ist es jedoch im allgemeinen nicht möglich, (8,18) vollständig hinzuschreiben. Geht man von Symmetrieüberlegungen aus, dann kann man nur sagen, daß μ' die Form einer Reihe nach ungeraden Potenzen der Magnetisierung μ der d -Elektronen haben wird, d. h.

$$(8,21) \quad \mu' = k_1 \mu + k_3 \mu^3 + \dots$$

wobei die Größenordnung der Koeffizienten k_{2n+1} durch die Verhältnisse $\frac{\alpha'}{\beta}$ und $\frac{\beta'}{\beta}$ bestimmt wird, d. h. die Koeffizienten werden irgendwo zwischen 0,1 und 1,0 liegen. Bei den angenommenen Näherungen erfordert die Berechnung dieser Koeffizienten keine Kenntnis der freien Energie F_0 der d -Elektronen.

Die dargelegte Theorie gestattet es, eine Anzahl „Anomalien“ der ferromagnetischen Metalle der Übergangsgruppen zu erklären. Insbesondere folgt aus ihr eine natürliche Erklärung dafür, daß die magnetischen Momente bei Atomen ferromagnetischer Metalle die Form von Brüchen haben. Tatsächlich müssen diejenigen Werte der Atommomente, die Lösungen von (8,20) darstellen und folglich dem Minimum (8,18) entsprechen, sogar bei 0° K keineswegs unbedingt ganze Zahlen sein. Der Wert des Bruches bei 0° K und bei hohen Temperaturen (die durch die CURIE-Konstante im Ausdruck für die paramagnetische Suszeptibilität bestimmt wird) wird im allgemeinen verschieden sein.

Für Temperaturen, die nahe am CURIE-Punkt (wo $\theta - T \ll 0$) liegen, findet man eine Magnetisierung der s -Elektronen, die der Magnetisierung der d -Elektronen proportional ist. Tatsächlich erhalten wir aus (8,20) für kleine Magnetisierungen ($\mu \ll 1$ und $\mu' \ll 1$), wenn man Glieder mit μ'^2 und höheren Grades wegläßt:

$$(8,22) \quad \mu' = k_1 \mu = \left(\frac{9}{20} \frac{\alpha'}{\lambda \beta} - \frac{3}{2} \frac{\beta'}{\beta} \right) \mu.$$

Der Faktor vor μ rechts in (8,22) hängt nicht von der Temperatur ab, und deshalb besitzt die Summe der Magnetisierungen in der Nähe des CURIE-Punktes die Temperaturabhängigkeit $(\mu + \mu') \sim \sqrt{\theta - T}$, welche nach WONSSOWSKI und SCHUR (1948) auch auf rein thermodynamischem Wege bestimmt werden kann.

Die Abhängigkeit der Effektivmasse und des chemischen Potentials der s -Elektronen von der Temperatur in der Nähe des CURIE-Punktes muß als Anomalie in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in

erscheinung treten. Tatsächlich kann man bei hohen Temperaturen ($T > \theta_D$, wo θ_D die DEBYE-Temperatur des Metalls ist) immer eine Relaxationszeit τ einführen und den spezifischen elektrischen Widerstand nach der verallgemeinerten klassischen Formel (3,1) darstellen:

$$(8,23) \quad \sigma = \frac{n_+ e^2}{m_+^*} \tau(\xi_+) + \frac{n_- e^2}{m_-^*} \tau(\xi_-).$$

Die Relaxationszeit ist bekanntlich umgekehrt proportional erstens der Temperatur (wegen der normalen Wechselwirkung der Elektronen mit den Phononen der Wärmeschwingungen des Gitters) und zweitens der Termdichte der s -Elektronen an der FERMI-Kante. Bis auf universelle Faktoren und Faktoren, die nicht von m^* und den Magnetisierungen μ, μ' abhängen, ist:

$$(8,24) \quad \tau(\xi_+) = \frac{A}{T} (k_0^+)^2 \left(\frac{dE_+}{dk} \right)_0; \quad \tau(\xi_-) = \frac{A}{T} (k_0^-)^2 \left(\frac{dE_-}{dk} \right)_0,$$

wo der Index „0“ bedeutet, daß die Größe an der FERMI-Kante zu nehmen ist. Setzt man (8,24), (8,13) und (8,15) in (8,23) ein, so erhält man bis auf Glieder von höherem als vom zweiten Grade in μ und μ' :

$$(8,25) \quad \sigma = \frac{A}{T} [1 + \gamma (\mu + \mu')^2].$$

Hier wurde folgende Abkürzung eingeführt:

$$(8,26) \quad \gamma = \frac{\left(\frac{9\alpha'}{10\lambda} \right)^2 + \frac{3}{5\lambda} \alpha' \beta' - 11\beta'^2}{[2\beta(1+k_1)]^2}.$$

Endlich erhalten wir, wenn wir von der elektrischen Leitfähigkeit zum Widerstand übergehen:

$$(8,27) \quad \frac{\Delta \varrho}{\varrho_0} = -\gamma (\mu + \mu')^2.$$

Mit $\Delta \varrho$ ist der Unterschied bezeichnet, der zwischen dem tatsächlich unterhalb des CURIE-Punktes beobachteten Widerstand und demjenigen Wert ϱ_0 besteht, der sich oberhalb des CURIE-Punktes bei einer Extrapolation der Kurve des elektrischen Widerstandes ergibt. Experimente von GERLACH (1931) führten zu der angegebenen Abhängigkeit des Wertes $\Delta \varrho$ von der spontanen Magnetisierung ($\mu \rightarrow \mu'$) des Ferromagnetikums. Nach den Messungen liegt der Wert von γ bei 0,5. Eine Abschätzung aus der Formel (8,26) gibt ungefähr den Wert 1. Das Vorzeichen bleibt dabei unbestimmt. Der theoretische Wert dieser Berechnung, die nicht mit umfangreichen Modellvorstellungen verbunden ist, beruht hauptsächlich darauf, daß es möglich ist, diejenigen Eigenschaften der Ferromagnetika, deren Erklärung ein

reales Problem der theoretischen Physik darstellt, von den zufälligen „Eigenschaften“ zu trennen, die bei groben Näherungen auftreten (z. B. in der Einelektronentheorie).

Die Anomalie des elektrischen Widerstandes wurde von WONSSOWSKI (1948b) auch bei niedrigen Temperaturen untersucht. Die Ursache dieser Abweichungen sind Zusammenstöße zwischen den äußeren Leitungselektronen und den „Ferromagnonen“ (Spinwellen) des Systems der inneren Elektronen. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes folgt in diesem „anormalen“ Gebiet dem Gesetz $\sim T^3$. Ebenso macht nach RESANOW (1952) die Wärmeleitfähigkeit der Ferromagnetika bei hohen und niedrigen Temperaturen ferromagnetische Anomalien durch. Bei hohen Temperaturen sind diese Anomalien analog (8,27), während bei niedrigen Temperaturen neben dem „Phononen“-Anteil, der $\sim T^{-2}$ verläuft, noch ein zusätzliches „Ferromagnonen“-Glied auftritt, welches mit $\sim T^{-1}$ geht. Man kann mit diesem $s-d$ -Austauschmodell zeigen, daß die thermoelektrischen Eigenschaften ferromagnetischer Metalle entsprechende Anomalien besitzen. Auch die Schallabsorption in ferromagnetischen Metallen besitzt nach RESANOW (1950) ein Zusatzglied, welches sich $\sim T^{-3}$ verhält, während der „Phononen“-Anteil mit $\sim T^{-5}$ geht. Schließlich wurde das $s-d$ -Austauschmodell von WONSSOWSKI und SOKOLOW zur Erklärung ferromagnetischer Anomalien bei optischen (1949a), magnetooptischen (1949b), photoelektrischen (1950) und galvanomagnetischen (WONSSOWSKI und RODIONOW, 1950) Erscheinungen angewandt. In allen diesen Fällen wurde gezeigt, daß den wesentlichen Einfluß auf die Leitungselektronen eines ferromagnetischen Metalls nicht ein äußeres magnetisches Feld ausübt, sondern ein effektives inneres Feld, dessen Größe der resultierenden Magnetisierung des untersuchten Körpers proportional ist. Die für die oben aufgeführten Effekte charakteristischen Koeffizienten sind Funktionen der spontanen Magnetisierung und müssen deshalb bei Temperaturen, die nahe am CURIE-Punkt liegen, merkbare Veränderungen durchmachen (Maxima ihres Temperaturkoeffizienten), was durch Experimente bestätigt wurde.

Das Problem eines Systems von $N+1$ s - und d -Elektronen kann man genau so in dem Fall betrachten, in dem die inneren Elektronen nahezu die magnetische Sättigung erreicht haben. Das Elektronensystem kann dann, in Abhängigkeit von dem relativen Wert der Energie des $s-d$ -Austausches, zwei Arten von Quantenzuständen besitzen: bei schwacher Kopplung ist die Streuung der Wellen der äußeren Elektronen an den Spinwellen des Systems der inneren Elektronen ebenfalls schwach, während bei starker Kopplung auch diese Streuung mit großer Intensität vor sich geht. Deshalb bilden im ersten Fall die äußeren Elektronen und die Ferromagnonen praktisch zwei voneinander unabhängige ideale Gase. Im zweiten Falle darf man eine derartige Darstellung schon nicht mehr einführen. In allen diesen Zuständen besitzt das System einen von Null verschiedenen Strom, und beim Vorhandensein eines äußeren elektrischen Feldes ist ein Beschleunigungseffekt vorhanden. Somit ist die Aussage von BETHE und SOMMERFELD (1933), daß die $s-d$ -Austausch-Wechselwirkung selbst als Ursache für den elektrischen Widerstand dienen kann, nicht richtig. Bei 0°K besitzt das System keinen Widerstand, dieser tritt nur bei Streuung der Elektronen an Ferromagnonen

unter Temperaturerhöhung auf, d. h. an Elementaranregungen der inneren Elektronen.

Eine schwache Stelle des $s-d$ -Austauschmodells ist, daß in ihm nicht die Wechselwirkung zwischen den äußeren Elektronen selbst berücksichtigt wird. Eine Berücksichtigung dieser Wechselwirkung würde eine noch vollständigere Untersuchung der physikalischen Natur der Elektronenerscheinungen in Übergangsmetallen und deren Legierungen ermöglichen.

§ 9. Schlußfolgerung

Die in der vorliegenden Übersicht angeschnittenen Grundprobleme der modernen Quantentheorie zeigen, daß dieses Gebiet der Atomphysik, sogar im Rahmen der bestehenden Theorie der Mikroerscheinungen, noch weit von seinem Abschluß entfernt ist.

Die wesentliche Unzulänglichkeit der betrachteten Theorie ist, daß in ihr stets nur ein Teil des Kristalls, und zwar sein Elektronenteil betrachtet wird, während das Ionen-Kristallgitter als äußere, passive Quelle eines periodischen Potentialfeldes berücksichtigt wird. Der aktive Anteil des Gitters am Verhalten des Kristalls wird nur bei kinetischen Erscheinungen als kleine Störung berücksichtigt, die die Gleichgewichtsverteilung der Elektronen oder der Elementaranregungen im Elektronensystem etwas verzerrt.

Ein derartiges „Vergessen“ der aktiven Rolle des Ionengitters in der Atomtheorie fester Körper ist eine mögliche Quelle für metaphysische und letzten Endes idealistische Entstellungen. Dadurch, daß man einige spezielle Resultate der Theorie, die man unter Vernachlässigung der Anteilnahme der Ionen an der Bewegung des festen Körpers erhält, für absolut richtig und gültig hält, kann man „Schlußfolgerungen“ ziehen, denen absolut keine reale Bedeutung zukommt. Besonders bezeichnend sind für diesen Fall die komplizierten Konstruktionen der Zonentheorie der Metalle in den Arbeiten der Schule von SLATER, STONER und anderer ausländischer Physiker.

Die adiabatische Näherung nimmt uns die Möglichkeit, vom Standpunkt einer folgerichtigen mikroskopischen Theorie aus solche für das Verständnis der Natur fester Körper wichtigen Erscheinungen wie Diffusion, plastische Deformation usw. zu betrachten. Aus dem Gesichtsfeld der Theorie der Kristalle wird eine ungeheuer große und praktisch sehr wichtige Klasse von Erscheinungen, deren Theorie sich bis jetzt in einem unbefriedigenden Zustand befindet, ausgeschaltet. Man darf auch nicht denken, daß eine tiefergehende Berücksichtigung der Gitterbewegung für die gewöhnlich als „reine Elektronenerscheinungen“ in Kristallen bezeichneten Vorgänge nicht nötig ist. Als Beispiel kann man die Erscheinung der Supraleitfähigkeit anführen. Bis in die letzte Zeit herrschte die irrige Meinung, daß diese eine reine Elektronenerscheinung sei, und daß das Gitter hier wirklich nur die passive Rolle eines periodischen Potentialfeldes spielte. Die Entdeckung des Isotopie-Effektes bei der Supraleitfähigkeit, d. h. der Abhängigkeit des Sprungpunktes (der Umwandlungstemperatur aus dem supraleitenden in den nichtsupraleitenden Zustand) von der Isotopen-Zusammensetzung des Metalls, veranlaßte uns, unsere früheren Vorstellungen vom „reinen Elektronencharakter“ dieser Erscheinung zu revidieren und neben dem System der Elektronen mit Wechsel-

wirkung auch das Ionengitter des Metalls selbst als aktiven Teilnehmer in die Betrachtung einzubeziehen¹⁾.

In der letzten Zeit wurde von sowjetischen Physikern bei der Entwicklung der Atomtheorie der Kristalle unter Berücksichtigung der Rolle des Kristallgitters besondere Initiative entwickelt. Man kann auf die umfassenden Untersuchungen von WLASSOW (1950) über das Vielkörperproblem verweisen, in denen der Verfasser den Versuch macht, das Problem der Bildung kristalliner Systeme zu lösen. Wenn auch die von WLASSOW vorgeschlagene Methode noch sehr zu diskutieren ist und viele Einwände hervorruft, so ist doch die allgemeine Aufgabenstellung des Vielkörperproblems unter Berücksichtigung der spezifischen Fragen, die bei Systemen mit Wechselwirkung auftreten, richtig; dabei verlieren die einzelnen Teilchen in erheblichem Maße ihre „freie“ Individualität.

Von großem Interesse für die Entwicklung einer folgerichtigen mikroskopischen Theorie fester Körper sind die Arbeiten von BOGOLJUBOW (1946) und TJABLIKOW (1949, 1951a, b, 1952a, b), die sich durch Strenge der mathematischen Darstellung und physikalische Allgemeingültigkeit der Methode auszeichnen und den führenden Platz der sowjetischen Physik auf diesem Gebiet bestimmen.

Eine große Perspektive zeigen die Arbeiten über die Theorie der Halbleiter von PEKAR²⁾ (1951), welcher den aktiven Einfluß des Gitters bei Elektronenvorgängen berücksichtigte, indem er die durch die Elektronen bei ihrer Bewegung hervorgerufene Polarisation des Kristalls betrachtete. Die PEKARsche Theorie der „Polaronen“ weist einen bestimmten Weg zu einer umfassenderen Darstellung des Kristallproblems, in der die allgemeine Theorie der Elektronenbewegung in einem deformierten Kristallgitter entwickelt wird. Die Grundlagen zu dieser Theorie wurden schon durch die Arbeiten anderer sowjetischer Verfasser, LANDAU (1933), TAMM (1932), BLOCHINZEW (1936) u. a., gelegt.

ADIROWITSCH (1951) machte bei der Betrachtung des Problems der Lumineszenz der Kristalle den gelungenen Versuch, die dynamische Wirkung des Gitters zu berücksichtigen und gab eine Erklärung der Natur der strahlungslosen Elektronenübergänge. Aus diesem Beispiel geht auch klar hervor, daß anscheinend der „reine Elektroneneffekt“ in Wirklichkeit durch aktive Einwirkung des Gitters hervorgerufen wird. Ein wichtiger Schritt in der Entwicklung der Quantentheorie der Molekül-Kristalle waren die Arbeiten von DAWYDOW (1948, 1949, 1950).

Trotz dieser vielversprechenden Ansätze, das Problem des Kristalls im Ganzen zu lösen, besteht vorläufig kein Grund zu der Annahme, daß wir in dieser Richtung schon große Erfolge errungen haben. Vor den auf diesem Gebiet arbeitenden sowjetischen Physikern stehen sehr viele schwere, aber dankbare Aufgaben.

¹⁾ Unabhängig hiervon und gleichzeitig hat FRÖHLICH vorgeschlagen, die Elektron-Gitterwechselwirkung als wesentlichen Prozeß für die Supraleitfähigkeit anzusehen. Vgl. Fortschritte d. Phys. **1**, 101, 1953 (Anm. d. deutsch. Red.).

²⁾ Ein Bericht von PEKAR über seine Arbeiten erscheint in Heft 8/1953 dieser Zeitschrift. Wesentliche neue Ergebnisse zur Polaronentheorie finden sich bei GURARI, Phil. Mag. **44**, 329, 1953 sowie bei LEE und PINES, Phys. Rev. **88**, 960, 1952; **92**, 883, 1953 sowie LEE, Low und PINES, Phys. Rev. **90**, 297, 1953. (Anm. d. deutsch. Red.).

Aus der oben dargelegten Übersicht sieht man, daß auch in der reinen Elektronentheorie der Kristalle sogar bei adiabatischer Näherung noch viele unklare und ungelöste Fragen bestehen.

Die Methode der Elementaranregungen (der Quasiteilchen) eröffnet uns genügend weite Perspektiven für die weitere Entwicklung der Mehrelektronentheorie der Kristalle¹⁾.

Das sehr wichtige Problem der Untersuchung verschiedener Arten von Energiespektren (vom BOSE-Typ und FERMI-Typ) der Elementaranregungen in Kristallen haben erstmalig LANDAU und LIFSCHITZ (1951) gestellt. Es erhielt seine vollständigste Darstellung in ihrer fundamentalen Vorlesung über „Statistische Physik“. Die Konkretisierung dieser allgemeinen Sätze für verschiedene Erscheinungen in Kristallen ist eine der Hauptaufgaben der Mehrelektronentheorie fester Körper. Höchst wünschenswert ist es, die in den Werken von SMIRNOW (1947 a, b) und ORLOW (1951) unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung ausgearbeitete Einelektronentheorie der Metallegierungen zu entwickeln.

Bei Benutzung der Methode der Quasiteilchen braucht man nicht unbedingt jedes Mal den ganzen komplizierten Rechengang, ähnlich demjenigen, der in § 7 dargestellt wurde, durchzumachen. Man kann unter Benutzung bestimmter physikalischer Vorstellungen über die Eigenschaften des untersuchten Systems von Mikroteilchen sofort von einer bestimmten Form des Energieoperators in Diagonalform ausgehen, welche irgendwelchen Elementaranregungen des Systems entspricht. Dabei muß man aber natürlich mit außerordentlicher Sorgfalt eine Analyse zur Begründung der ausgewählten Form des Energieoperators des Mehrelektronensystems durchführen. Die in der Übersicht angeführten strengen Schlußfolgerungen können zur Orientierung bei einer derartigen Auswahl von in Diagonalform gebrachten Operatoren dienen. Auch in dieser Richtung zeichnen sich in den Arbeiten sowjetischer Physiker Wege zur Entwicklung der Mehrelektronentheorie ab.

Übersetzt von G. MÜLLER

Deutsche Redaktion unter Mitwirkung von
W. BREINIG und G. HÖHLER.

Literatur

ACHESIER, A. I., Fiz. Žurn. **10**, 217, 1946.

ADIROWITSCH, E. I., Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle, Gostechisdat M.-L. 1951 (Deutsche Übersetzung im Akademie-Verlag, Berlin 1953).

BETHE, H., u. SOMMERFELD, A., Elektronentheorie der Metalle, Handbuch d. Phys. XXIV/2, Berlin 1933.

BLOCH, F., Z. Phys. **74**, 295, 1932.

BLOCHINZEW, D. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **6**, 1053, 1936.

BOGOLJUBOW, N. N., Probleme d. dynamischen Theorie i. d. statistischen Physik, Gostechisdat M.-L. 1946.

¹⁾ Zum Problem der Elektronenwechselwirkung sind in den letzten Jahren noch mehrere wichtige Arbeiten erschienen. Etwa: TOMONAGA, Progr. Theor. Phys. **5**, 544, 1950 sowie die Theorie von BOHM und PINES, Phys. Rev. **82**, 625, 1951; **85**, 338, 1952; **92**, 609, 626, 1953 (Anm. d. dtsh. Red.).

- BOGOLJUBOW, N. N., Vorträge über Quantenstatistik, Kiew 1949. (Ukrainisch.)
- BOGOLJUBOW, N. N., u. TJABLIKOW, S. W., Žurn. eksper. teor. Fiz. **19**, 251, 256, 1949.
- BONTSCH-BRUJEWITSCH, B. L., u. TJABLIKOW, S. W., Doklady Akad. Nauk SSSR **76**, 817, 1951.
- BRILLOUIN, L., Quantenstatistik, Kapitel VIII, Berlin 1931.
- DAWYDOW, A. S., Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 18, 210, 1948; **19**, 181, 930, 1949; **20**, 760, 1950.
- FOCK, W. A., Z. Phys. **75**, 622, 1932.
- FOCK, W. A., Jubiläumsband aus Anlaß des 30. Jahrestages der Großen sozialistischen Oktoberrevolution, 1947.
- FRENKEL, J. I., Z. Phys. **29**, 214, 1924.
- FRENKEL, J. I., Vortrag auf dem physikal. Kongreß in Como 1927.
- FRENKEL, J. I., Z. Phys. **49**, 31, 1928.
- FRENKEL, J. I., Sowj. Phys. **9**, 158, 1936.
- GERLACH, W., Ann. d. Phys. **8**, 649, 1931.
- GURJEWITSCH, L. E., Doklady Akad. Nauk SSSR, **20**, 355, 1938.
- HEILIKMAN, B. T., Žurn. eksper. teor. Fiz. **13**, 168, 399, 1943.
- HEISENBERG, W., Z. Phys. **49**, 619, 1928.
- HEISENBERG, W., Ann. d. Phys. **10**, 888, 1931.
- HEITLER, W., u. LONDON, F., Z. Phys. **44**, 455, 1927.
- JOFFE, A. W., u. JOFFE, A. F., Žurn. eksper. teor. Fiz. **9**, 1429, 1939.
- JORDAN, P., u. WIGNER, E., Z. Phys. **47**, 631, 1928.
- LANDAU, L. D., Sowj. Phys. **3**, 644, 1933.
- LANDAU, L., u. LIFSCHITZ, E., Quantenmechanik, Teil I, § 22, Gostechisdat M.-L. 1948.
- LANDAU, L. D., u. LIFSCHITZ, E. M., Statistische Physik, Gostechisdat M.-L. 1951.
- LANDAU, L. D., u. POMERANTSCHUK, I. J., Žurn. eksper. teor. Fiz. **7**, 379, 1937.
- LENIN, W. I., Zur Frage der Dialektik, Philosophische Hefte 1934.
- MOTT, N. F., u. JONES, H., Theory of Properties of Metals and Alloys, Oxford 1936.
- ORLOW, A. N., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 1081, 1090, 1951.
- PEKAR, S. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 525, 1948. (deutsche Übersetzung in: Abh. Sowj. Phys. **II**, 61, 1951).
- PEKAR, S. I., Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle, Gostechisdat M.-L. 1951. (deutsche Übersetzung im Akademie-Verlag, Berlin 1953).
- POMERANTSCHUK, I. J., u. ACHIESER, A. I., Žurn. eksper. teor. Fiz. **14**, 342, 1944.
- RESANOW, A. I., Sammelband aus Anlaß d. 70. Geburtstages des Akademienmitgliedes A. F. JOFFE, Verlag Akad. Nauk SSSR **8**, 474, 1950.
- RESANOW, A. I., Doklady Akad. Nauk SSSR, **82**, 885, 1952.
- SEITZ, F., Modern Theory of Solids, New York 1940.
- SLATER, J., Phys. Rev. **52**, 198, 1937.
- SLATER, J., u. SHOCKLEY, W., Phys. Rev. **50**, 705, 1936.
- SMIRNOW, A. A., Žurn. eksper. teor. Fiz. **17**, 730, 830, 1947.
- SOMMERFELD, A., Z. Phys. **47**, 1, 1928.
- TAMM, I. E., Sowj. Phys. **1**, 733, 1932.
- TISZA, L., Phys. Rev. **80**, 717, 1950; **84**, 163, 1951.
- TJABLIKOW, S. W., Žurn. eksper. teor. Fiz. **18**, 368, 1949.
- TJABLIKOW, S. W., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 16, 377, 1951; Žurn. techn. Fiz. **22**, 325, 1952; Žurn. eksper. teor. Fiz. **22**, 513, 1952.
- WANNIER, G., Phys. Rev. **52**, 191, 1937.
- WLASSOW, A. A., Theorie vieler Teilchen, Gostechisdat M.-L. 1950.
- WOLKENSTEIN, F. F., u. BONTSCH-BRUJEWITSCH, W. L., Žurn. eksper. teor. Fiz. **20**, 624, 1950.
- WONSSOWSKI, S. W., Sowj. Phys. **7**, 292, 1935; **10**, 348, 1936.
- Arbeiten des Instituts für Metallphysik UFAN **12**, 9, 1949.

- WONSSOWSKI, S. W., *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **16**, 981, 1946.
- WONSSOWSKI, S. W., *Izvestija Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **11**, 477, 1947.
- WONSSOWSKI, S. W., *Izvestija Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **12**, 337, 1948 a.
- WONSSOWSKI, S. W., *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **18**, 190, 1948 b.
- WONSSOWSKI, S. W., *Sammelband zum Gedenken S. I. WAWIŁOWS*, Verlag Akad. Nauk SSSR, S. 363, 1952.
- WONSSOWSKI, S. W., u. AGAFONOWA, E. N., *Sammelband aus Anlaß d. 70. Geburtstages d. Akademienmitgliedes A. F. JOFFE*, Verlag Akad. Nauk SSSR, S. 92, 1950.
- WONSSOWSKI, S. W., u. RODINOW, K. P., *Doklady Akad. Nauk SSSR* **75**, 634, 1950.
- WONSSOWSKI, S. W., u. SCHUR, J. S., *Ferromagnetismus*, Gostechisdat M.-L. 1948.
- WONSSOWSKI, S. W., u. SSOKOLOW, A. W., *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **19**, 615, 1949 a.
- WONSSOWSKI, S. W., u. SSOKOLOW, A. W., *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **19**, 703, 1949 b.
- WONSSOWSKI, S. W., u. SSOKOLOW, A. W., *Doklady Akad. Nauk, SSSR*, **76**, 197, 1950.
- WONSSOWSKI, S. W., WŁASSOW, K. B., u. SSOKOLOW, A. W., *Žurn. eksper. teor. Fiz.* **21**, 1185, 1951.

Der chemische Zustand des Aktivators im anorganischen Kristallphosphor

Von K.-TH. WILKE

Inhaltsübersicht:

- I. Einleitung.
 1. Einbaumöglichkeiten des Aktivators in das Grundmaterial.
 2. Die LENARDSche Zentrentheorie.
 3. Die kristallchemische Deutung der Lumineszenz.
- II. Die Vertreter der Komplextheorie.
 1. Der Versuch SCHENCKS, mit chemischen Mitteln den Leuchtmechanismus zu klären.
 2. Die Bildung von komplexen Leuchtzentren durch Aufnahme von Anionen.
 3. Die Untersuchungsergebnisse KRÖGERS am ZnS.
 4. Die Versuche von KONSTANTINOWA-SCHLESINGER zur Darstellung der Lumineszenzzentren als Quasimoleküle.
 5. Wertigkeit des Mn in Mn-aktivierten Luminophoren und deren Konstitution.
 6. Die Bildung komplexer Aktivatorverbindungen in Alkalihalogeniden.
 7. Über das Strahlungszentrum bei zweifacher Aktivierung durch Seltene Erden.
 8. Beeinflussung der Lumineszenzzentren durch Kristallwasser.
 9. Zur Beeinflussung durch Nahkräfte.
- III. Der kolloidale Zustand des Aktivators.
 1. Die Lehre von den Pyrosolen und ihre Anwendung auf das Verhalten des Aktivators im Kristallphosphor.
- IV. Der Aktivator, ein Einzelatom?
 1. Der Versuch BUNDELS zur Widerlegung der Auffassung von der komplexen Natur des Aktivatorzentrums.
- V. Grundsätzliches über den Bau und den chemischen Zustand des Leuchtzentrums.

Zusammenfassung.
- VI. Literatur.

I. Einleitung

1. Einbaumöglichkeiten des Aktivators in das Grundmaterial

In dieser Arbeit wird die umfangreiche Gruppe der Luminophore behandelt, die durch den Einbau geringer Mengen von Fremdstoffen, vor allem von Schwermetallen, ihre Lumineszenzfähigkeit erlangen. Diese stehen im Gegensatz zu den anorganischen Reinstoffluminophoren, wie z. B. den Platincyanden, bei denen die Leuchteneigenschaft eine Eigenschaft der Substanz selbst ist.

Man besaß zwar in früheren Zeiten schon viele und ausführliche Rezepte für die Herstellung künstlicher Leuchtstoffe, jedoch wurde eine Vorreinigung des Ausgangsmaterials nicht unternommen, so daß die Resultate der Präparation mehr oder weniger zufällig waren, da sie eben durch die zufällig in den Ausgangssubstanzen enthaltenen fremden Bestandteile bedingt waren. KLATT und LENARD (1889) gelang es durch genaue Analysen und Synthesen zu zeigen, daß die reinen Erdalkalisulfide keine Phosphoreszenz besitzen, sondern daß die Phosphoreszenzfähigkeit erst durch eine Glühoperation unter Zusatz geringer Beimengungen (1 bis 10^{-6} Gewichtsprozent) von Fremdmetallen erzeugt wird.

Die Darstellung der Luminophore erfolgt in den meisten Fällen durch einen Schmelzprozeß bei hoher Temperatur. Die aus dieser Schmelze entstehenden Kristalle besitzen die den Realkristallen eigentümlichen Baufehler, die hier im Zusammenhang mit den Einbaumöglichkeiten für den Aktivator behandelt seien:

1. Der Einbau erfolgt in den oberflächennahen Schichten des Wirtskristalls; dabei ist zu bedenken, daß auch die Korngrenzen Oberflächen darstellen. — Innere Korngrenzen beruhen auf der Ausbildung einer Mosaikstruktur, derzufolge sich der regelmäßige Aufbau der Kristalle nur auf sehr kleine Bereiche erstreckt, die Mosaikblöcke genannt werden, und die um geringe Beträge gegeneinander gekippt oder verschoben sind. Bei natürlichen NaCl-Kristallen beträgt die Kantenlänge der würfelförmig angenommenen Mosaikblöcke etwa 10^{-4} mm.
2. Der Einbau erfolgt auf Zwischengitterplätzen. Von großer Bedeutung werden hierfür auch die atomaren Kristallbaufehler, zu denen die Leerstellen im Kristallgitter gehören.
3. Der Einbau des Aktivators erfolgt auf einem Gitterplatz, d. h. der Fremdstoff nimmt in einem Austauschprozeß etwa mischkristallartig den Platz eines regulären Gitterbestandteils ein.

Zu einer Mischkristallbildung kann es nur kommen, wenn bei gleichen Anionen die Radienverhältnisse der beiden kationischen Partner nahezu gleich sind; das hängt aber vom Grade ihrer Ionisierung, von der Koordinationszahl, der Polarisierbarkeit und von der räumlichen Anordnung der Liganden ab. Die beiden Mischkristallpartner müssen nicht unbedingt der gleichen Kristallklasse angehören, doch führt schon eine geringe Abweichung von dem Radienverhältnis einen Übergang des Aktivators in einen Zwischengitterplatz herbei, und so wird auch das Zustandekommen von Strukturen möglich, in denen der Aktivator teils mischkristallartig eingebaut ist, teils aber bereits auf Zwischengitterplätzen sitzt (Abb. 1).

Nachdem nun die Einbaumöglichkeiten des Aktivators erörtert worden sind, ist ein näheres Eingehen auf sein physiko-chemisches Verhalten innerhalb des Grundmaterials möglich. Zum Eindringen in diesen Fragenkomplex empfiehlt es sich, anfangs den Forschungsergebnissen in ihrer geschichtlichen Reihenfolge nachzugehen, wobei zuerst kurz über die LENARDSchen Arbeiten zu berichten wäre. Nach der Erörterung der grundlegenden Arbeiten von SCHLEEDÉ und TIEDE über den kristallchemischen Zustand des Grundgitters soll eine syste-

matische Einordnung der verschiedenen Anschauungen versucht werden. Hierfür sind aus der großen Zahl von Arbeiten über Aktivatoren in den verschiedenen Grundsubstanzen nur die Arbeiten ausgewählt worden, die einen wesentlichen Beitrag zur Deutung des chemischen Zustandes des Aktivators geliefert haben.

2. Die LENARDSche Zentrentheorie

Zur Herstellung von Phosphoren schmolz LENARD reinste Erdalkalichalkogenide, denen er eine geringe Menge eines Salzes des aktivierenden Metalles zugefügt hatte, mit einem Flußmittel bei Temperaturen um 1000° zusammen. Er nahm an, daß sich in der nach der Abkühlung glasig-erstarrten, nach seiner

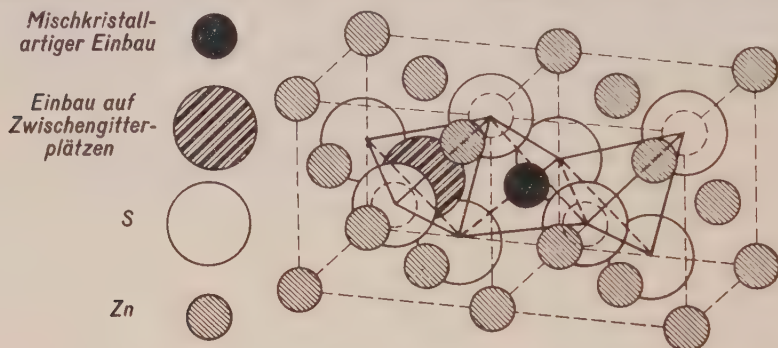


Abb. 1: Kristallstruktur des kubischen ZnS (T_d), bestehend aus Zn- und S-Tetraedern, die mit ihren Nachbarn die Kanten gemeinsam haben, so daß ein Zn-Tetraeder ein S-Atom und ein S-Tetraeder ein Zn-Atom umgibt (nach Riehl).

Ansicht amorpher Masse, außerordentlich komplexe Moleküle von besonders sperriger Struktur, sogenannte Zentren, gebildet hätten. Falls diese nun ein Atom des zugesetzten Aktivatormetalls enthielten, sollte ihnen der Phosphor seine Leuchtkraft verdanken.

Die Erdalkalisulfid-Phosphore besitzen im Vergleich zum ungeschmolzenen Grundmaterial eine geringere Dichte, hervorgerufen durch eine Gitteraufweitung bei der Präparation. LENARD führte diese Änderungen des Gittervolumens auf die Entstehung ausgedehnter Zentrenkomplexe zurück. In diese Vorstellung paßt auch die Zerstörung der Leuchtfähigkeit durch Druck; denn da hierbei ein Anwachsen der Dichte eintritt, müßte die sperrige Struktur aufgehoben und das Leuchtzentrum vernichtet werden.

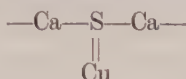
In der Regel zeigt ein beliebiger Phosphor mehrere Emissionsbanden bzw. Emissionsbandengruppen. Die von LENARD (1928) entwickelte Zentrentheorie weist jeder Emissionsbande auch eine besondere Zentrenart zu. Diese Zentren arbeiten, in leuchtunfähiges Grundmaterial eingebettet, unabhängig voneinander.

Grundstock solcher Zentren sind z. B. in einem CaSCu -Phosphor mit der empirischen Formel $\text{Ca}_x\text{Cu}_y\text{S}_z$ ringförmige, in sich geschlossene Ketten mit folgenden Bauelementen:

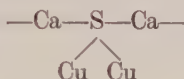


In der Formel bedeuten x und z große Zahlen, $y = 1$ bis 2 .

Die Atome des Aktivatormetallcs werden durch Nebenvalenzen der S-Atome an diesen festgehalten. Die Unterschiede in den Banden liegen in der Zahl der Valenzen, die das Metallatom gegenüber dem S-Atom betätigt, so daß also z. B. dem CaSCu α -Zentrum die Struktur



und dem CaSCu β -Zentrum die Struktur



zugeschrieben werden könnte.

Eine Bestätigung dafür, daß das Aktivatoratom vom Chalkogenatom in verschiedenen Wertigkeitsstufen gebunden werden kann, sieht RUPP (1928) in den Ergebnissen magnetischer Untersuchungen an CaSCu-Phosphoren: Mit einem Überwiegen der β -Bande im CaSCu verringert sich der Diamagnetismus. Cu₂S ist nun weniger diamagnetisch als CuS, und RUPP folgert deshalb, daß bei Präparation der CaSCu α -Zentren das Cu als CuS, in den CaSCu β -Zentren dagegen als Cu₂S eingelagert wird.

Wurde bei der Darstellung eines Phosphors nur eine geringe Menge des aktivierenden Metalls zugesetzt, so bilden sich hauptsächlich Zentren großer Lebensdauer (Phosphoreszenz). Bei weiterer Erhöhung der Metallkonzentration vermehren sich jedoch die Zentren geringerer Lebensdauer, bis zuletzt Zentren mit sehr schnell abklingendem Leuchten überwiegen (Fluoreszenz).

Die LENARD-Phosphore besitzen Natriumchlorid- oder Caesiumchloridstruktur. Sie weisen also nur sehr kleine natürliche Gitterzwischenräume auf, in denen die Aktivatoratome eingebaut werden könnten. Die Aufnahmefähigkeit des Gitters für die Fremdatome kommt nicht so sehr dem Gitter selbst zu, als vielmehr den durch die Einwirkung des Schmelzmittels verzerrten und aufgelockerten Gitterbereichen. Von diesen Gebieten vermittelt die LENARDSche Zentrenhypothese — so wenig deren sonstige Schlußfolgerungen noch Gültigkeit beanspruchen dürfen — kein ganz unzutreffendes Bild.

Heute wissen wir, daß gerade bei den Erdalkalisulfidphosphoren die Strukturen durch die schwankenden Mengen an restlichen Sulfaten und Flußmitteln besonders schwer deutbar sind. Die Flußmittelreste erlauben ebenfalls die Bildung von Zentren, und es war daher für die systematischen Forschungen auf dem Lumineszenzgebiet sehr erschwerend, daß gerade die uneinheitlichen und unstöchiometrisch zusammengesetzten Phosphore der II. Hauptgruppe des Periodischen Systems die ersten waren, die zu Untersuchungen benutzt wurden.

3. Die kristallchemische Deutung der Lumineszenz

Die Möglichkeiten, die die röntgenographische Kristallstrukturbestimmung bietet, wurden bald auf die Phosphoreszenzchemie angewandt und leiteten einen neuen Abschnitt auf diesem Forschungsgebiet ein.

Die ersten, die darauf hinwiesen, daß die Lumineszenzfähigkeit eines Stoffes keineswegs an eine besondere amorphe Struktur, wie sie von LENARD voraus-

gesetzt wurde, gebunden ist, und daß die Lumineszenzfähigkeit sehr wohl bei kristallisierten Stoffen auftreten kann, waren TIEDE und SCHLEEDE (1923). Sie stellten durch DEBYE-SCHERRER Aufnahmen fest, daß alle LENARD-Phosphore entweder vollständig oder wenigstens partiell kristallisiert sind. Die verwendeten Flußmittel wirken dabei sogar fördernd auf die Kristallisationen und können bei der Präparation gut kristallisierender Verbindungen entbehrt werden. — Die Präparation der Luminophore stellt nun immer einen Sinterungs- oder Schmelzprozeß dar, und es mußte noch untersucht werden, ob nicht die neben den Kristallen vorhandene unterkühlte Schmelze bei bestimmten Stoffen Trägerin der Lumineszenzfähigkeit sein könnte. SCHLEEDE (1923) stellte unterkühlte Schmelzen von CaWO_4 her und beobachtete erst nach ihrer Entglasung, d. h. also bei der Ausbildung von Kristallen, eine Lumineszenzfähigkeit.

Eine für die Beurteilung der Frage nach dem Grundmaterial eindeutige Antwort gibt die Untersuchung des Kalziumwolframats. Dieses ist aus kalter Lösung amorph darstellbar und zeigt dann, auch bei Anwesenheit aktivierender Zusätze, keine Lumineszenz. Mit dem Grad der Erwärmung aber, d. h. mit der Ausbildung eines kristallinen Gefüges, wächst auch die Lumineszenz.

Die Anwesenheit eines kristallinen Grundmaterials schließt auch die aus Tausenden von Atomen aufgebauten LENARDSchen Molekülkomplexe aus, denn die Entstehung solcher großen Moleküle ist bei so einfachen Raumgittern, wie sie die Erdalkalichalkogenide besitzen, unmöglich.

SCHLEEDE (1923) machte daher den Vorschlag, die Vorstellung vom Bau des Leuchtzentrums dieser neuen Erkenntnis durch die einfache Annahme anzupassen, daß bei der Präparation die Fremdmetailatome an Stelle der Metallatome des Grundmaterials isomorph eingebaut werden. Ein solches Atom mit der umgebenden Schar von gittermäßig angeordneten Atomen des Grundmaterials sollte dann mit dem LENARDSchen Phosphoreszenzzentrum identisch sein.

Durch die Anwendung von Diffusionsreaktionen hat TIEDE die Ausbildung von Phosphoreszenzzentren nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Inneren der Kristalle beweisen können. Sein grundlegender Versuch bestand darin, daß er in kristallines ZnS durch Übersichten mit Cu_2S Cu-Atome einwandern ließ. Dieser Diffusionsvorgang erfolgt schon bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 330°C . Nach kurzer Zeit geht bei dieser Temperatur das blaue Leuchten des ZnSZn in das grüne des ZnSCu über. Um zu prüfen, ob das Cu auch wirklich in die Tiefe des ZnS eingedrungen ist, wurde dieses in verdünnter Salzsäure gelöst. In den ZnS -Körnern blieb bis zum völligen Auflösen das Cu durch die grüne Fluoreszenz des ZnSCu nachweisbar.

TIEDE und WEISS (1932) faßten die Ergebnisse ihrer zahlreichen Arbeiten in folgender Regel zusammen: Ein Metallatom kann als Aktivator nicht wirksam sein, wenn sein Durchmesser größer als der Durchmesser des Metallatoms im Wirtsgitter ist.

Mit Rücksicht darauf, daß einzelne Aktivatoratome sich in dieses Schema nicht einfügen, und beispielsweise das Ag im ZnS sehr wohl aktivierend wirkt, obwohl sein Atomdurchmesser etwas größer ist als der des Grundgitterkations, hat RIEHL (1941) diese Regel etwas abweichend formuliert: Ein Fremdatom

kann dann in einem Kristall als Aktivator wirksam sein, wenn sein Atomdurchmesser eine bestimmte Grenze, die etwas oberhalb des Durchmessers des Metallatoms im Wirtsgitter liegt, nicht überschreitet. Die folgende Tabelle 1 bringt eine Zusammenstellung solcher Systeme.

Diese kristallchemischen Forschungen hatten zum Ergebnis, daß ein Metallsulfid dann aktivierend wirkt, wenn es eine gewisse chemische Verwandtschaft zum Grundgitter besitzt; es kann einem anderen Kristallsystem angehören, muß aber ein bestimmtes Atomvolumen besitzen. Über den eigentlichen Zustand des Aktivators werden keine näheren Aussagen gemacht. Der große Fortschritt besteht jedoch in der Erkenntnis, daß das Grundmaterial der behandelten Luminophore kristallin ist.

Auf dieser Grundlage ist nun eine vorläufige Unterteilung nach dem Ergebnis der Untersuchungen über den chemischen Zustand des Aktivators möglich, und hierbei sind drei Forschungsrichtungen von besonderem Interesse:

1. Die Auffassung der Aktivatorzentren als Komplexe. Hierher gehören die schon behandelten Arbeiten von LENARD; auch werden die mit Schwermetallen aktivierten Alkalihalogenide in diesem Zusammenhang zu erwähnen sein.
2. Eine Erweiterung auf das Gebiet der Kolloidforschung, speziell der von LORENZ und EITEL entdeckten Pyrosole, brachte die Arbeit von TSCHEREPNJOV, der die Aktivatorzentren als disperse Gebilde mit mehr oder weniger starker Wirkung auf ihre Nachbarschaft ansieht.
3. BUNDEL nimmt auf Grund seiner experimentellen Ergebnisse an, daß der Aktivator beim Eindiffundieren in das Grundgitter atomar vorliegt. Jedoch wird auch von BUNDEL eine spätere Wechselwirkung zwischen dem Aktivator und den Bausteinen des Grundgitters am Ort des Aktivatoreinbaus nicht ausgeschlossen.

II. Die Vertreter der Komplextheorie

1. Der Versuch SCHENCKs, mit chemischen Mitteln den Leuchtmechanismus zu klären

Angeregt durch die Zentrenbauvorstellung LENARDS versuchten SCHENCK (1937) und Mitarbeiter, die auf dem Gebiete der Metalle und Legierungen arbeiteten, das Problem des Aktivatorzustandes bei der Lichtabsorption und -emission mit rein chemischen Mitteln zu klären.

Hierfür entwickelte SCHENCK die Methode des isothermen Abbaus der Schwermetallsulfide durch Reduktion mit Wasserstoff. Bei $400 - 500^\circ$ werden die verschiedenen Erdalkalisulfide, die das Grundmaterial der LENARD-Phosphore darstellen, von H_2 nicht angegriffen; dagegen sind Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , NiS und Ag_2S bei diesen Temperaturen durch H_2 reduzierbar und liefern mit diesem H_2 und dem bei der Reduktion entstehenden H_2S Gleichgewichtseinstellungen, die bei Gegenwart nicht reduzierbarer Sulfide in charakteristischer Weise verschoben sind. Die Sulfide des Pb und Cu sind unter derartigen Bedingungen durch H_2 nicht reduzierbar, und deshalb konnte SCHENCK seine Untersuchungen auf diese wichtigen Aktivatormetalle nicht ausdehnen, sondern nur Analogieschlüsse ziehen.

Tabelle I

	KCl	NaCl	MgS	CaS	SrS	BaS	ZnS	CdS	AlN	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Atom- durch- messer Å	K	Na	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Al	Al
	4,46	3,72	3,19	3,93	4,27	4,37	2,86	2,98	2,86	2,86
Ag	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88		2,88	2,88		2,88
Bi			3,10	3,10	3,10	3,10				[3,10]
C									1,54	
Ce			[3,66]		3,66					3,66
Cr										2,50
Cu	2,55	2,55	2,55	2,55	2,55		2,55	2,55		2,55
Fe	2,57			2,57	2,57		2,57		2,57	2,57
Mn	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58		2,58	2,58	2,58	
Pb		3,49	[3,49]	3,49	3,49	3,49				
Sb		2,87	2,87	2,87	2,87					
Si									2,35	
Sn	2,80									
Tl	3,39	3,39		3,39						
Zn				2,86	2,86		2,86			

(Die eingeklammerten Felder bedeuten Abweichungen
von der TIEDE-RIEHLschen Regel.)

Zwei typische Abbaukurven seien gezeigt: Für $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$ (Abb. 2) verläuft die isotherme Abbaukurve auf der gleichen Ordinatenhöhe wie bei Abwesenheit von ZnS, nur bricht sie mit steigender ZnS-Menge früher ab, ein Zeichen da-

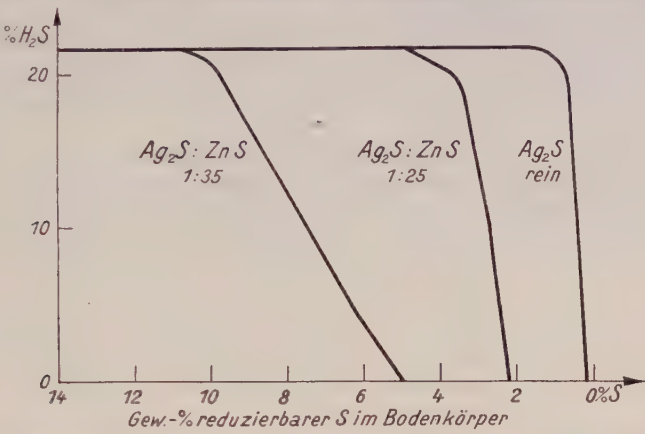


Abb. 2: Die Abb. zeigt den isothermen Abbau von Ag_2S bei 400° , wenn ZnS im Überschuß vorhanden ist (nach Schenck).

für, daß ein Teil des Ag_2S durch das ZnS stabilisiert wird, d. h. mit ihm eine feste Lösung bildet.

Es sei jedoch gleich hier kritisch bemerkt, daß die Ergebnisse von SCHENCK an nicht-kristallinem ZnS gewonnen wurden. Seine Beobachtung der Bildung

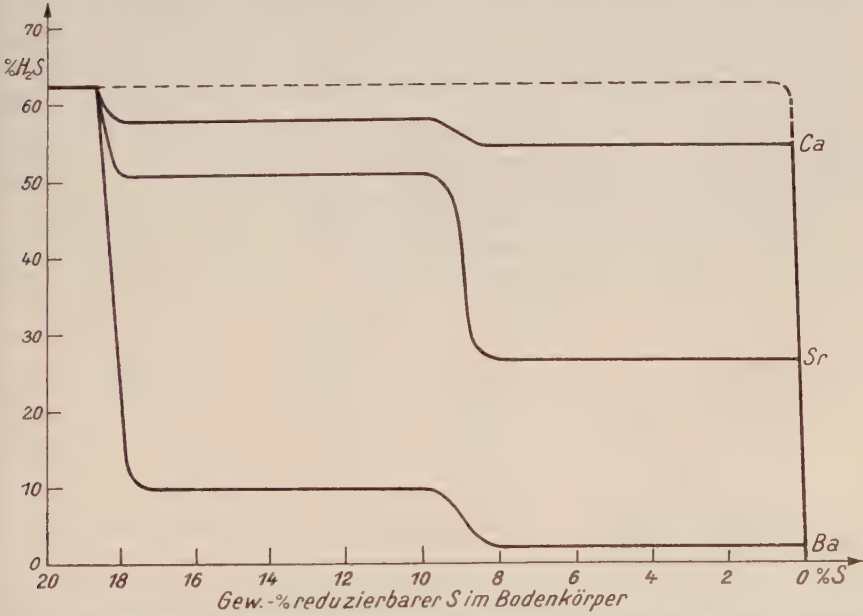


Abb. 3: Die Abb. zeigt den isothermen Abbau bei 507° von reinem Sb_2S_3 und von Sb_2S_3 in Gegenwart der Erdalkalisulfide bei dem Verhältnis von Sb_2S_3 : Erdalkalisulfid = 2:3 (nach Schenck).

einer festen Lösung von Ag_2S (bis zu 5%) in ZnS darf nicht als ein Beweis für einen mischkristallartigen Einbau von Ag in das ZnS -Gitter gewertet werden; denn die Übertragung dieses Ergebnisses auf kristallisiertes ZnS würde der direkt beobachtbaren Tatsache widersprechen, daß kristallisiertes ZnS nur sehr geringe Ag -Mengen aufnehmen kann und der nicht eingebaute Ag -Überschuß sich als feinverteiltes Ag_2S auf der Oberfläche der Kristallite ausscheidet.

Die Kurve des isothermen Abbaus von Sb_2S_3 rein und in Gegenwart der Erdalkalisulfide CaS , SrS , BaS ist in der Abb. 3 gezeigt.

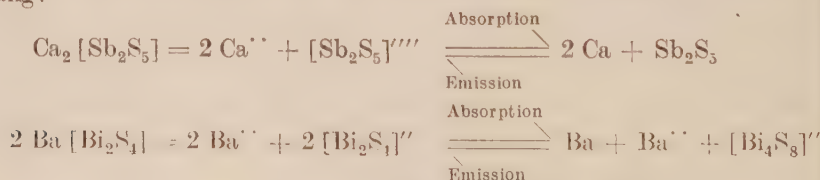
Ihr Charakter ist ein ganz anderer als bei $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnS}$, da in der Abbaukurve der meisten Erdalkalisulfidmischungen mehrere Stufen auftreten. Diese Erscheinung wird durch eine Verbindungsbildung der Gemischkomponenten bedingt. Die Formel dieser Komplexverbindungen findet sich in Tab. II.

Tabelle II

	ZnS	CaS	SrS	BaS
Gitterkonst.		5,68 Å	5,87 Å	6,35 Å
Sb_2S_3	Legierung	$\text{Ca}[\text{Sb}_2\text{S}_4]$ $\text{Ca}_2[\text{Sb}_2\text{S}_5]$	$\text{Sr}[\text{Sb}_2\text{S}_4]$ $\text{Sr}_2[\text{Sb}_2\text{S}_5]$	$\text{Ba}[\text{Sb}_2\text{S}_4]$ $\text{Ba}_2[\text{Sb}_2\text{S}_5]$
Bi_2S_3		—	$\text{Sr}[\text{Bi}_2\text{S}_4]$	$\text{Ba}[\text{Bi}_2\text{S}_4]$
Ag_2S	Legierung	—		$\text{Ba}[\text{Ag}_4\text{S}_3]$ $\text{Ba}[\text{Ag}_2\text{S}_2]$

Je größer die Gitterkonstante (die drei Erdalkalisulfide gehören zur Klasse O_h des kubischen Systems), um so geringer ist die Gitterenergie und um so größer wird die Neigung zur Komplexbildung.

SCHENCK glaubt, daß seine Ergebnisse auch auf große Verdünnungen bis in die Bereiche der Aktivatorkonzentrationen übertragen werden dürfen und formuliert den mit Abgabe und Aufnahme von Lichtenergie verlaufenden Vorgang:



Vom komplexen Anion werden bei der Lichtabsorption Elektronen abgelöst und vom Kation aufgenommen, das dabei in das elektrisch neutrale Erdalkalimetallatom übergeht. Der lichterzeugende Vorgang würde dann in einer Umsetzung von Erdalkalimetall mit dem Aktivatorsulfid innerhalb der Zentren bestehen, wobei das Aktivatorsulfid in eine niedrigere Wertigkeitsstufe übergeht.

2. Die Bildung von komplexen Leuchtzentren durch Aufnahme von Anionen

Die Beobachtung, daß bei Verwendung verschiedener Salze desselben aktivierenden Metalls und verschiedener Flußmittel die Intensität, die Dauer und manchmal auch die spektrale Verteilung der Lumineszenzintensität unterschiedlich sind, drängt zu dem Schluß, daß das Strahlungszentrum einen komplizierten Aufbau besitzt und neben dem aktivierenden Metall noch andere Komponenten, nämlich die Anionen des Aktivatorsalzes oder des Flußmittels, einschließt.

Beim kubischen KClSb -Phosphor wird nur bei Einführung des Sb als SbCl_3 ein Effekt beobachtet: beim ZnSMn treten bei Verwendung von MnCl_2 oder MnS im Gegensatz zur Verwendung einer oxydischen Verbindung wie MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ oder MnSO_4 Unterschiede in der UV-Erregung auf.

Es gibt also unzweifelhaft Aktivatoren, die nicht in der rein elementaren Form, sondern als Komplexe im Luminophor vorliegen.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß es MCKEAG und RANBY (1949) gelang, einen nichtmetallischen Aktivator einzubauen. Sie beschreiben eine Serie von P-aktivierten ZnS -Phosphoren, die in Abhängigkeit von der Aktivatorkonzentration verschiedenfarbige Fluoreszenz zeigen.

3. Die Untersuchungsergebnisse KRÖGERS am ZnS

(Ladungskompensation des Aktivatorkations durch gleichzeitigen Einbau von Anionen)

Bei der Darstellung von ZnSCu -Phosphoren unter der Einwirkung verschiedener Gase ($\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}$ und H_2-HCl) beobachteten KRÖGER, HELLINGMANN und SMITH (1949) auch einen Wechsel der relativen Konzentration der unterschiedlich leuchtenden Zentren.

Bei Temperaturen über 1050°C , bei hoher HCl -Konzentration und mittlerer Cu -Konzentration (10^{-5} bis 10^{-4} Molprozent Cu) wird die Anzahl der grün

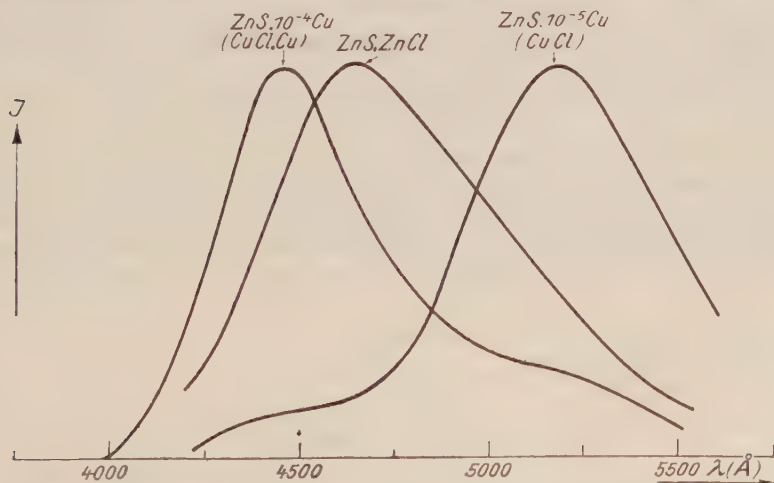


Abb. 4: Fluoreszenzspektrum des ZnSCu bei verschiedenen Cu -Gehalten (nach Kröger).

emittierenden CuCl -Zentren vergrößert, während niedrige HCl -Gehalte die Bildung blau emittierender Zentren begünstigen. Bei niedriger Cu -Konzentration ($c < 10^{-5}$ Molprozent Cu) wird die blaue Fluoreszenz von überstöchiometrischem Zn , das als ZnCl vorliegt, hervorgerufen, während bei relativ hohen Cu -Konzentrationen ($c > 10^{-4}$ Molprozent Cu) auch eine blaue Fluoreszenz beobachtet wird, die jetzt aber auf $\text{CuCl} \cdot \text{Cu}$ -Zentren zurückzuführen ist (Abb. 4).

Ein hoher H_2S -Gehalt der Gasatmosphäre begünstigt die Bildung von Cu_2S -Zentren, die als „Killer“ wirken. Die Tab. III zeigt die Änderung der Fluoreszenz mit wechselnder Zusammensetzung der Gasatmosphäre.

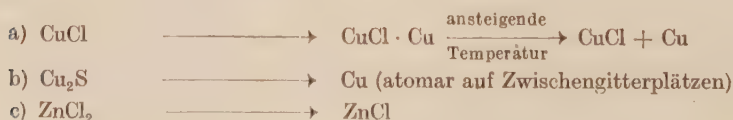
Tabelle III

Gasatmosphäre	Lumineszenz	Zusammensetzung der Zentren
H_2S	keine Fluoreszenz	Cu_2S
$\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}$ (niedrige Konz.)	blaue Fluoreszenz keine Phosphoreszenz	$\text{CuCl} \cdot \text{Cu}$
$\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}$ (hohe Konz.) HCl H_2-HCl N_2-HCl	grüne Fluoreszenz und Phosphoreszenz	CuCl
$\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{N}_2, \text{H}_2, \text{S}_2$ (niedrige Konz. an N_2)	blaue Fluoreszenz	Cu_2S u. $\text{ZnS} \cdot \text{ZnCl}$
$\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{N}_2, \text{H}_2, \text{S}_2$ (hohe Konz. an N_2)	starke blaue Fluoreszenz	

Wird bei etwa 400°C eine Temperung der Phosphore in reduzierender H_2 - oder N_2 -Atmosphäre vorgenommen, so wird die Zahl der blau emittierenden Zentren vergrößert und die „Killer“-Zentren werden zerstört. Es entstehen dann also durch Reduktion des Zn zur einwertigen Stufe blau emittierende ZnCl -Zentren. In der Tab. IV sind die möglichen Übergänge in Formeln dargestellt.

Tabelle IV

1. In N_2 - oder H_2 -Atmosphäre.



2. In H_2S —HCl-Atmosphäre:

- a) $\text{CuCl} \cdot \text{Cu} \longrightarrow \text{CuCl}$
 b) $\text{CuCl} \cdot \text{Cu}_x \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S}$
 c) $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}_2\text{S}$ (Cu_2S scheidet sich beim Überschreiten seiner Löslichkeit im ZnS auf der Kristalloberfläche aus)
 d) $\text{Cu} \longrightarrow \text{CuCl}$ (CuCl wird schneller gebildet als Cu_2S und daher läuft diese Reaktion bevorzugt ab)

Das Cl kann bei der relativ niedrigen Temperatur von 400°C jedoch nicht in das Gitter eindringen und bildet daher das CuCl nur an der Oberfläche, wo es folgendermaßen weiterreagiert:



Das entstandene ZnCl_2 verdampft.

Die folgenden Abbildungen (5—10) sollen noch einmal den Einbau des Cu in das ZnS -Gitter in Form verschiedener Zentren veranschaulichen.

KRÖGER und DIKHOFF (1950) zeigten in einer späteren Arbeit, daß der Ladungsausgleich nicht nur durch Cl, sondern auch durch dreiwertige Kationen erfolgen kann, wobei ein einwertiges und ein dreiwertiges Kation zwei Zn-Ionen ersetzen können (Abb. 11).

Tabelle V

$\times 10^{-6}$ Gramm- atome Cu pro Mol ZnS	Kubisches ZnS			Hexagonales ZnS		
	$\times 10^{-6}$ Gramm- atome Cl pro Mol ZnS	$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{Cu}]}$	Lumin.	$\times 10^{-6}$ Gramm- atome Cl pro Mol ZnS	$\frac{[\text{Cl}]}{[\text{Cu}]}$	Lumin.
1,5	130	87	grün	125	83	grün
15	250	17	grün	190	13	grün
45	150	3,3	grün	185	4,1	grün
155	blau	375	2,4	grün
460	360	0,78	blau	590	1,3	blau
1530	445	0,29	blau	blau
4590	2070	0,45	grün	1630	0,36	grün

*I. Einbau des Cu erfolgt durch Substitution von Bestandteilen des Wirtsgitters
(nach KRÖGER)*

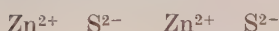
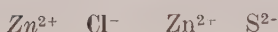


Abb. 5: Grün emittierende CuCl-Zentren.

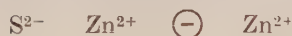
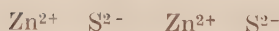
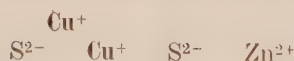
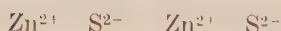
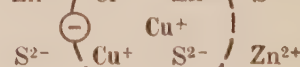
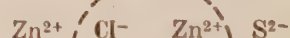
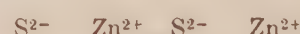
Abb. 6: Beim Einbau von Cu_2S werden Anionenlücken erzeugt.

Abb. 7: Auch der Einbau von atomarem Cu läßt Anionenlücken entstehen.

Abb. 8: Blau emittierendes $\text{CuCl} \cdot \text{Cu}$ -Zentrum.

*II. Einbau des Cu auf Zwischengitterplätzen des Wirtsgitters
(nach KRÖGER)*

Abb. 9: Cu_2S -„Killer“-ZentrumAbb. 10: Blau emittierendes $\text{CuCl} \cdot \text{Cu}$ -Zentrum.

BUBE (1951) fand eine direkte experimentelle Bestätigung für das Vorhandensein von komplexen Verbindungen zwischen dem Aktivatormetall und dem Anion des Flußmittels. Unter Verwendung von NaCl als Flußmittel wurde ein ZnSCu -Phosphor präpariert, in dem nach dem Entfernen des überschüssigen NaCl der Chlorgehalt bestimmt wurde. Die folgende Tabelle V zeigt, daß die Menge des aufgenommenen Cl proportional der aktivierenden Cu-Menge ist.

Eine geringe Cu-Konzentration ist von grüner Lumineszenz begleitet. Der Einbau der Cu-Ionen — möglicherweise handelt es sich um Cu^+ — auf Zwischen-gitterplätzen wird durch die Vereinigung mit einer gleichen Anzahl von Cl-Ionen beschleunigt, wobei der Komplex CuCl entsteht. Übersteigt die Cu-Konzentration eine bestimmte Grenze, so erscheint neben der grünen noch blaue Lumineszenz. Diese blaue Emission ist von einem substituierenden

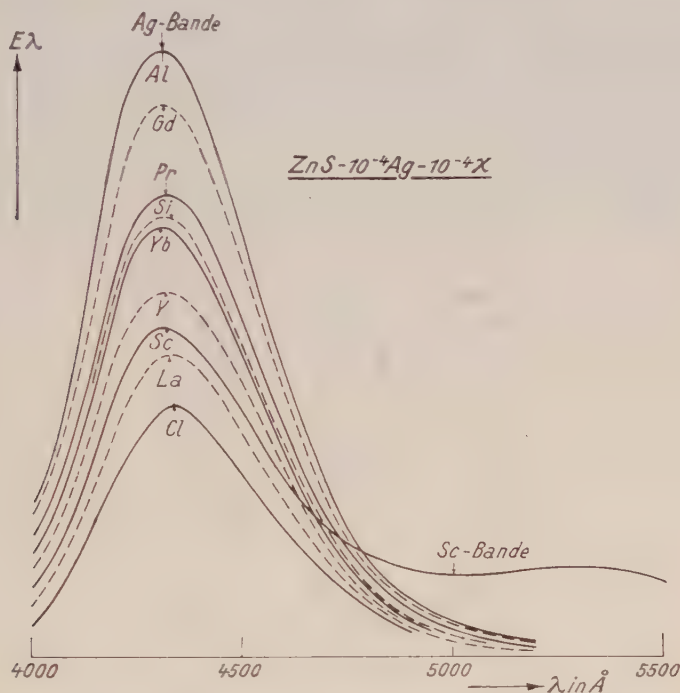


Abb. 11: Die blaue Ag-Bande des ZnS_{Ag} bei Anwesenheit von Halogen oder dreiwertigen Ionen ($c = 10^{-4}$ Molprozent) (nach Kröger).

Einbau von Cu-Ionen — möglicherweise Cu^+ — an Stelle von Zn^{2+} begleitet. Es liegt also hier der Komplex $\text{CuCl} \cdot \text{Cu}$ vor.

Durch SCHLEEDE (1951) werden diese Ergebnisse insofern bestätigt, als bei einer Präparation von ZnS ohne Anwesenheit von Halogen keine Lumineszenzfähigkeit beobachtet wird. Bei Anwesenheit von Halogen während der Herstellung des Phosphors wird dieses miteingebaut, und SCHLEEDE schließt aus dem Verhältnis der Menge des eingebauten Halogens zu der des Aktivators auf die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen. Im ZnS sollen bei entsprechendem Aktivatorzusatz CuCl , AgCl und ZnCl — hier das Zn mit der anomalen Wertigkeit 1 — vorliegen. Daß solche Verbindungen anomaler Wertigkeit möglich sind, zeigen z. B. die Arbeiten von KLEMM (1951), der in letzter Zeit mehrere Verbindungen darstellen konnte, in denen Elemente in niedrigeren Wertigkeitsstufen auftraten, als den bisher bekannten. Es ist aber

auch möglich, daß beim ZnS das überstöchiometrische Zn nicht einer anomalen Wertigkeit entspricht, sondern diese nur durch das Vorliegen einer Additionsverbindung vorgetäuscht wird: $2 \text{ZnCl} = \text{ZnCl}_2 \cdot \text{Zn}$, analog dem $\text{CuCl} \cdot \text{Cu}$ — Komplex.

4. Die Versuche von KONSTANTINOWA-SCHLESINGER zur Darstellung der Lumineszenzzentren als Quasimoleküle

Von KONSTANTINOWA-SCHLESINGER (1951) werden als Quasimoleküle solche Lumineszenzzentren bezeichnet, die aus Aktivatoratomen und den aus der Grundsubstanz oder aus dem Schmelzmittel stammenden Anionen aufgebaut sind. Mit der Bezeichnung „Quasimoleküle“ soll betont werden, daß diese Zentren im Wirtsgitter nicht selbständig existieren können, sondern daß sich die Komponenten der Quasimoleküle am Aufbau des Gitters beteiligen und in diesem feste Plätze einnehmen. Vielleicht liegt gerade hierin das Besondere der Kristallphosphore, das ihre Lumineszenzeigenschaften bedingt.

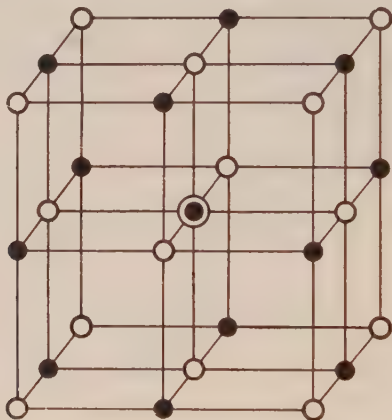


Abb. 12: Zinn als Aktivator-Ion im NaCl-Gitter ● Sn, • Na, ○ Cl.
(nach Konstantinowa-Schlesinger).

So wird von KONSTANTINOWA-SCHLESINGER der im zinnaktivierten Alkalihalogenidphosphor [siehe HÜNIGER und RUDOLPH (1940) Seite 355] vorliegende Komplex $[\text{SnCl}_6]''$ in der Form eines Quasimoleküls dargestellt (Abb. 12).

Ein Ion oder Atom, das in ein fremdes Kristallgitter gelangt, kann nur dann durch Elektronenwechselwirkung ein quasimolekulares Leuchtzentrum bilden, wenn die Zahl der Anionen und ihre räumliche Verteilung im Grundgitter der Elektronenstruktur des Aktivators entspricht. In der folgenden Tab. VI sind die Koordinationszahlen (K. Z.) der als Grundsubstanz für Luminophore dienenden Verbindungen aufgeführt.

In Kristallphosphoren kann die Anregungsenergie als Lumineszenz abgegeben oder in die Wärmeschwingungen des Gitters überführt werden (strahlungslose Übergänge). Bei nicht zu hohen Temperaturen überwiegt die Lumineszenz und bei einer bestimmten Temperatur tritt ein merkliches Absinken der Lumineszenz ein. Wenn es nun stimmt, daß die Intensitätsabnahme bei einer Tem-

Tabelle VI

Grundgitter	K. Z.	Ag 4	Bi 8	Cr 6	Cu 4,6	Mn 4,6	Pb 6	Seltene Erden					
								Dy	Eu	Nd	Pr	Sm	Tb
MgO	6			+	+	R +							
CaO	6		F	+	+	O +	+					+	
SrO	6		—		+		+				+	+	
BaO	6		—				+				+	+	
Al ₂ O ₃	6,3			+	+	R +		+	+	+	+	+	+
BeAl ₂ O ₄	6,4			+									
CaAl ₂ O ₄	6,4			+									
Ga ₂ O ₃	6			+		R +					+	+	
In ₂ O ₃	6			+									
ZrO ₂	8		+										
ThO ₂	8								+	+	+	+	+
MgS	6	—				R +	+						
CaS	6		F		+	R +							
SrS	6	—	F		+	R +						+	
BaS	6		F		+								
ZnS	4	+	F		+	O —	F		F			F	
ZnS · ZnSe	4	+			+	G +							

Fortsetzung von Tabelle VI

Grundgitter	K.Z.	Ag	Bi	Cr	Cu	Mn	Pb	Seltene Erden					
		4	8	6	4,6	4,6	6	Dy	Eu	Nd	Pr	Sm	Tb
CdS · ZnS	4	+			+								
LiF	6			+		RO +							
NaF	6							+	+	+		+	
NaCl	6				+	G —	+						
CaF ₂	8		+			G +		+	+		+	+	+
CaCl ₂	6,3					O +							
MgF ₂	6,3					O +							
SrF ₂	8		+										
BaF ₂	8		+										
ZnF ₂	6,3					O +							
CaSO ₄	8		+			G +		+	+	+	+	+	+
SrSO ₄	8		+								+		
MgCO ₃	6					R +							
CaCO ₃	6					RO +							
AlPO ₄	4,6					R +							
Mg ₂ SiO ₄	6					R +							

Fortsetzung von Tabelle VI

Grundgitter	K. Z.	Ag	Bi	Cr	Cu	Mn	Pb	Seltene Erden					
		4	8	6	4,6	4,6	6	Dy	Eu	Nd	Pr	Sm	Tb
CaSiO ₃	6					R +							
Zn ₂ SiO ₄	4	+				G +							
CaWO ₄	8	+							+		+	+	+
CaMoO ₄	8	+										+	

Bemerkungen zu Tab. VI:

Phosphore, für die eine Übereinstimmung zwischen der K. Z. des Grundgitters und des Aktivators besteht, sind mit + gekennzeichnet; konnte der Aktivator jedoch in ein Grundgitter mit abweichender K. Z. eingebaut werden, so wurde die entsprechende Spalte mit einem — versehen.

Aktivatoren, die nur durch Zusatz eines Flußmittels in das Grundgitter eingeführt werden können, sind mit F gekennzeichnet. In diesen Luminophoren ist für das Grundgitter die übliche K. Z. nicht mehr gültig, da in der Umgebung des Aktivators das Gitter durch die Bestandteile des Flußmittels verändert ist. Es wird durch das Flußmittel also nicht nur der Eintritt des Aktivators in das Grundgitter erleichtert, sondern es wird gleichzeitig eine Umgebung geschaffen, die der K. Z. des Aktivators entspricht. Die Flußmittel komplizieren jedoch das ganze Bild wesentlich und führen leicht zu falschen Schlußfolgerungen. Im Falle eines komplizierten Anions (SO₄'', CO₃'', SiO₄'') setzt KONSTANTINOWA-SCHLESINGER die Anzahl der O-Atome als K. Z. für das Grundgitterkation ein. Durch diese willkürliche Festsetzung stimmt aber die kristallographisch festgestellte K. Z. für diese Strukturtypen nicht mit den angegebenen K. Z. überein.

Ag. Der Aktivator bildet im MgS und SrS ein kompliziertes System. Bei der Behandlung der LENARDSchen Arbeiten wurde ebenfalls auf den uneinheitlichen Bau dieser Erdalkalichalkogenid-Flußmittelgemische hingewiesen.

Bi. Das Radienverhältnis der Ionen bei Gittern mit der K. Z. 6 liegt zwischen 0,732 und 0,414; bei Gittern mit der K. Z. 8 zwischen 1 und 0,732. Da das Radienverhältnis für SrO 0,96 und für BaO sogar 1 beträgt, kann man annehmen, daß sich das Gitter deformiert hat und die K. Z. 8 gültig ist.

Cu. Offenbar ist die K. Z. für Cu' 4 und Cu'' 6. Das vorliegende Tatsachenmaterial ist aber für eine solche Schlußfolgerung unzureichend, da die wechselnde Wertigkeit des Cu in verschiedenen Grundgittern nicht bewiesen ist.

Mn. Das Mn der K. Z. 6 luminesziert vorwiegend rot (R) und orange (O), das der K. Z. 4 grün und gelb (G).

Seltene Erden. Die Seltenen Erden besitzen die K. Z. 6 und 8.

Tabelle VII

Grundsubstanz	Aktivator	Beginn des Intensi- täts- abfalls °K	Schmelz- tempe- ratur der Grund- substanz °K	Re- duzierte Tempe- ratur	Gittertyp
NaCl	Mn, Cr	322	1073	0,3	O _h Kubisch
KBr	Mn Mn, Pb	303	1001	0,3	O _h Kubisch
CdBr ₂	Mn Mn, Cr	288	841	0,34	D _{3d} Rhomboedrisch (Schichtgitter)
Cd ₂ P ₂ O ₇	Mn Pb	303	1373	0,22	?
Ca ₅ (PO ₄) ₃ (Cl, F)	Sb, Mn	343	~ 1543	0,22	C _{6h} Hexagonal
MgWO ₄		323	1673	0,19	C _{2h} Monoklin
Zn ₂ SiO ₄	Mn	343	1782	0,19	C _{3i} Rhomboedrisch
CdSO ₄	Sm	353	1273	0,28	D _{2h} Rhombisch
Al ₂ O ₃	Cr	500	2323	0,21	D _{3d} Rhomboedrisch
ZnS	Mn	400	2123	0,19	T _d Kubisch
CdJ ₂	Mn	180	661	0,27	D _{3d} Rhomboedrisch (Schichtgitter)

peratur einsetzt, bei der die Stabilität des Kristallgitters abnimmt, so soll nach GORBATSCHewa und KONSTANTINOWA-SCHLESINGER (1951) zwischen dieser Temperatur und der Schmelztemperatur der Grundsubstanz eine Beziehung bestehen, die von den Autoren sprachlich wenig geschickt „reduzierte Temperatur“ genannt wird. Diese „reduzierte Temperatur“ stellt also das Verhältnis der abs. Temperatur des Beginns der Verringerung der Strahlungsintensität zur abs. Schmelztemperatur dar. Der Quotient ergibt eine Konstante für die Grundsubstanz (Tab. VII).

Man entnimmt dieser Tabelle, daß die „reduzierte Temperatur“ für Kristallphosphore mit einem Ionengitter vom NaCl-Typ 0,3 und für Phosphore mit Schichtgitterstruktur (CdBr₂Mn und CdBr₂Mn, Cr) 0,34 beträgt, für alle übrigen Phosphore schwankt sie zwischen 0,19 und 0,28.

Für eine eindeutige Aussage und für eine Klassifizierung ist die Zahl der untersuchten Phosphore viel zu gering. Die nachträglich eingefügte Spalte mit Angaben über den Gittertyp zeigt, daß für gleiche Struktur ganz verschiedene „reduzierte Temperaturen“ erhalten werden. Das kann nach KONSTANTINOWA-SCHLESINGER dadurch erklärt werden, daß z. B. der Aktivator einer Koordinationszahl nach dem Grundgitter zu unähnlich ist und es nur mit Hilfe eines Flußmittels gelingt, die Bildung von Lumineszenzzentren zu erzwingen. Das entstandene Quasimolekül wird in diesem Falle größere Gitterstörungen aushalten und die „reduzierte Temperatur“ wird höher liegen. Es müßten außerdem die strukturellen Veränderungen der Grundsubstanz bei dem Einbau eines Aktivators — vor allem bei Mischkristallbildung — berücksichtigt werden. Aus diesen Gründen ist nicht anzunehmen, daß auf diesem Wege ein Einteilungsprinzip für die Kristallphosphore geschaffen werden kann.

Auch der Einfluß des Anions auf die Fluoreszenz wird durch die Bildung von Quasimolekülen erklärt. GORBATSCHewa stellte an hochgereinigtem ZnS fest, daß die bei Anwesenheit von Cl-, Br- und J-Anionen (F-Ionen zeigen keine Reaktion) gebildeten Quasimoleküle blaue bis blauviolette Fluoreszenz zeigen. Wird das ZnS unter Verwendung von Schmelzmitteln hergestellt, die SO_4 -Anionen enthalten, so erscheint gelbe und bei teilweiser Oxydation gelbgrüne Fluoreszenz.

Die optimale Temperatur für die Herstellung der verschiedenen Phosphore muß durch die Bildungstemperatur der Quasimoleküle bestimmt sein. Für einen ZnS-Luminophor genügte zur Entstehung der Quasimoleküle Zn-Cl eine Temperatur von 950°C , während bei der Verwendung von NaBr und NaJ die Lumineszenzzentren Zn-Br bzw. Zn-J sich erst bei 1150°C bildeten. Am gelb fluoreszierenden $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{Mn}$ -Phosphor, dem bei der Präparation NaCl als Schmelzmittel zugesetzt wurde, konnte der Einfluß der Glühtemperatur besonders gut gezeigt werden (Tab. VIII).

Tabelle VIII

Glühtemperatur	Glühzeit (min)	Fluoreszenz
700°C	3 — 4	gelb
700°C	4 — 5	oberer Tiegelinhalt: rot unterer Tiegelinhalt: gelb
700°C	5	rot

Die Veränderung der Fluoreszenz wird darauf zurückgeführt, daß das Cl, das zur Bildung der gelb leuchtenden Quasimoleküle notwendig ist, bei längerem Erhitzen als CdCl_2 aus der Reaktionssphäre entweicht.

Die Bildung der hypothetischen Quasimoleküle erfolgt bei KONSTANTINOWA-SCHLESINGER nur durch den substitutionellen Ersatz des kationischen Gitter-

bausteines durch das Aktivatormetall. Für diesen Vorgang ist eine Übereinstimmung der K. Z. von Grundgittermetall und Aktivator erforderlich. — Der Einbau des Aktivators auf Zwischengitterplätzen (z. B. ZnSAg , ZnSCu u. a.) ist durch die Ausbildung eines Quasimoleküls nicht erklärbar, da eine Komplexbildung im bereits ausgebildeten Gitter nicht mehr möglich ist. Die Bildung eines Komplexes in Zwischengitterposition benötigt außerdem den zusätzlichen Einbau von Anionen, wie die Versuche von KRÖGER und SCHLEEDE gezeigt haben, und wie es auch von KONSTANTINOWA-SCHLESINGER am ZnS gefunden wurde.

5. Wertigkeit des Mn in Mn-aktivierten Luminophoren und deren Konstitution

In einer großen Zahl von Phosphoren wirkt Mn als Aktivator, und viele Untersuchungen über die Art seines Einbaus sind angestellt worden; deshalb sei diesem Element ein besonderer Abschnitt gewidmet.

Obgleich die Lumineszenz Mn-aktivierter Phosphore der verschiedensten Zusammensetzung stark variiert, konnte KRÖGER (1939) auf chemischem Wege durch eine besondere Art der Titration und durch physikalische Untersuchungen beweisen, daß diese Phosphore fast alle das Mn nur in der zweiwertigen Stufe enthalten.

$\text{ZnSO}_4\text{—MnSO}_4$, $\text{CdJ}_2\text{—MnCl}_2$, MnSiO_3 leuchten rot,
 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{—Mn}_2\text{SiO}_4$, ZnAl_2O_4 zeigen grüne Lumineszenz,
 $(\text{Zn, Be, Mn})_2\text{SiO}_4$ besitzt je nach der Zusammensetzung grüne bis rote Lumineszenz.

BRÜNINGHAUS (1910) fand bei der Präparation von Ca- und Zn-Boraten, daß in Gegenwart reduzierender oder oxydierender Gase auch die Lumineszenz eine wechselnde Farbe zeigt und erklärte diese Unterschiede mit verschiedenen Valenzstadien des Mn. Neuere Untersuchungen von KRÖGER (1948) brachten als Ergebnis, daß bei den meisten Phosphoren keine Abhängigkeit der Lumineszenz von einer reduzierenden oder oxydierenden Atmosphäre während der Präparation besteht.

Die richtige Erklärung für die Beobachtung von BRÜNINGHAUS ist wohl in den Unterschieden der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Kristallite zu suchen, die sich beim Schmelzvorgang unter dem Einfluß der mehr oder weniger zufällig benachbarten Gemischkomponenten gebildet haben. Dieser schwankende Aufbau der kristallinen Bereiche beeinflußt natürlich stark die Zusammensetzung und damit die Lumineszenz der Mn^{2+} -Komplexe.

Es soll damit jedoch nicht gesagt werden, daß alle Phosphore zweiwertiges Mn enthalten, denn bereits TIEDE und VILLAIN (1940) fanden, daß das Mg_2TiO_4 höherwertiges Mn als Aktivator enthält. Später konnte von KRÖGER (1947) festgestellt werden, daß auch ZnAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Verbindungen wie $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, die der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gruppe angehören, das aktivierende Mn in einer höheren als der zweiwertigen Stufe enthalten.

Im Mg_2TiO_4 wurde durch Titration die Wertigkeit des Mn mit 3 — 4 bestimmt. Das 4-wertige Mn ist für die rote Emission, die eine feine Struktur mit einer für Mn-aktivierte Phosphore ungewöhnlichen Schärfe aufweist, verantwort-

lich. Durch Vergleich der spektralen Verteilung der Fluoreszenz des Mg_2TiO_4 bei einer Aktivierung mit Mn und mit 3-wertigem Cr kann die 4-Wertigkeit des Mn gezeigt werden. Die Fluoreszenzspektren dieser beiden Substanzen weisen eine solche Ähnlichkeit auf (Abb. 13), wie sie nur für die Emission von Ionen mit gleicher, äußerer Elektronenschale (Cr^{3+} und Mn^{4+} haben eine d^3 Konfiguration) in derselben Umgebung zu erwarten ist.

Die Erzeugung von höherwertigem Mn ist nur durch hohen Sauerstoffdruck während der Herstellung zu begünstigen und wird durch steigende Temperatur herabgesetzt, da dann ein Zerfall des MnO_2 über das Mn_2O_3 in Richtung zu dem beständigen MnO einsetzt.

Von besonderem Interesse, auch in theoretischer Hinsicht, sind die industriell verwendeten Zn- und (Zn, Be)-Silikatphosphore, die in einer Arbeit von SCHULMANN (1946) behandelt werden. Die grüne Lumineszenz des Zn_2SiO_4 wird

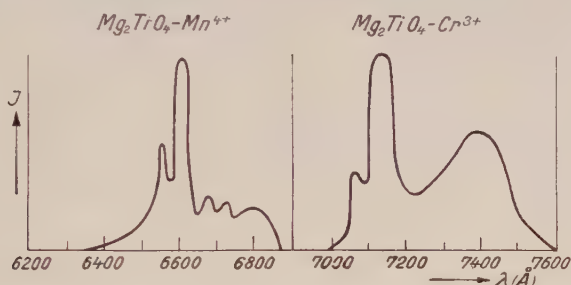
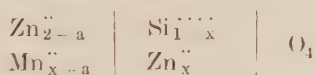


Abb. 13: Fluoreszenzspektrum von Mn^{4+} - und Cr^{3+} -aktiviertem Mg_2TiO_4 (nach Kröger).

durch Substitution des Zn durch Mn hervorgerufen. Das Zn^{2+} ist im Willenit von 4 O-Atomen umgeben und die Substitution durch Mn gibt zur Entstehung von MnO_4 -Gruppen Veranlassung, die dann für die grüne Lumineszenz verantwortlich sind. Steigt die Aktivatormenge über die optimale Konzentration von 0,04 Mol Mn pro Mol Zn_2SiO_4 an, so sinkt die Intensität der Lumineszenzstrahlung. Dabei verbreitert sich das Emissionsband und eine geringe Verschiebung nach Rot tritt ein, die bei tiefer Temperatur ebenfalls beobachtet wird. Diese rote Lumineszenz ist auf Mn in Zwischengitterplätzen zurückzuführen, indem Zn^{2+} einen Teil des Si^{4+} ersetzt und das in Zwischengitterplätze einwandernde Mn^{2+} den Ladungsausgleich herbeiführt.

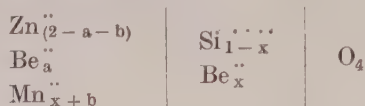
Formal lassen sich diese Austauschvorgänge folgendermaßen darstellen:



$x\text{Zn}^{2+}$ ersetzen $x\text{Si}^{4+}$, dafür treten $x\text{Mn}^{2+}$ auf Zwischengitterplätze. $2-a\text{Zn}^{2+}$ und $a\text{Mn}^{2+}$ sind Kationen mit der Koordinationszahl 4, die sich mischkristall-artig ersetzen können.

Wegen des großen Unterschiedes in den Ionenradien von Zn^{2+} ($r = 0,83 \text{ \AA}$) und Si^{4+} ($r = 0,39 \text{ \AA}$) wird die Substitution des Si^{4+} durch Zn^{2+} selten eintreten und die grüne Lumineszenz wird überwiegen. Beim $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4$ dagegen besitzen die Ionenradien des Si^{4+} ($r = 0,39 \text{ \AA}$) und Be^{2+} ($r = 0,34 \text{ \AA}$) eine große Ähnlichkeit.

Diese Vorgänge sind ebenfalls formal darstellbar:



$x\text{Be}^{++}$ ersetzen $x\text{Si}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; $a\text{Be}^{++}$, $b\text{Mn}^{++}$ und $(2-a-b)\text{Zn}^{++}$ befinden sich als Kationen im ungestörten Gitter, $x\text{Mn}^{++}$ sind auf Zwischengitterplätze gewandert, wenn Be^{++} einen Teil des $\text{Si}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ substituierend ersetzt.

Es werden in diesem Falle eine viel größere Zahl von $\text{Si}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ -Ionen durch Be^{++} ersetzt, als beim Zn_2SiO_4 Zn^{++} -Ionen $\text{Si}^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ ersetzen. Dadurch wächst die Menge des auf Zwischengitterplätzen angeordneten Mn^{++} im $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4$ so stark an, daß die Lumineszenz weit nach Rot verschoben wird, während die durch MnO_4 -Gruppen verursachte grüne Lumineszenz abnimmt, indem das im Gitter auf normalen Kationenplätzen angeordnete Mn auf Zwischengitterplätze abgewandert ist.

6. Die Bildung komplexer Aktivatorverbindungen in Alkalihalogeniden

Besonders bei der Gruppe der Alkalihalogenidluminophore ist der Einbau des Aktivators in Form von Komplexen durch experimentelle Untersuchungen gesichert worden.

Auf Grund der Anschauung über die in Kristallen und Elektrolytlösungen wirksamen Kräfte vermuteten FROMHERZ und Mitarbeiter (1929, 1937), daß die Entstehung von optisch erregbaren Kristalluminophoren durch Zusatz von Schwermetallsalzen zu Alkalihalogenidsalzen auf eine ähnliche Ursache zurückzuführen ist, wie die Auflösung von Schwermetallsalzen in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen; nämlich auf die einseitige, stark deformierende Wirkung der Schwermetallkationen auf die umgebenden Halogenanionen und die dadurch bedingte Assoziation der Einzelionen zu Komplexionen. FROMHERZ erbrachte den Beweis, daß auch in schwermetallhaltigen Alkalihalogenidkristallen koordinativ gesättigte Komplexe enthalten sind, indem er die UV-Absorption solcher Komplexe mit schwermetallhalogenidhaltigen konzentrierten Lösungen der Alkalihalogenide verglich (Abb. 14). Die wäßrigen Lösungen weisen charakteristische Absorptionsbanden im langwelligen UV auf, welche Schwermetallkomplexen von der allgemeinen Form $(\text{Me}^{\text{II}}\text{Hal}_4)^{--}$ zuzuordnen sind. Diese Absorptionsbanden stimmen in ihrer spektralen Lage und in ihrer Form mit den an Einkristallen der betreffenden aktivierten Alkalihalogenide gemessenen überein. — Zu gleichen Ergebnissen kamen PRINGSHEIM und VOGEL (1940) bei der Untersuchung von Schwermetallkomplexen in wäßriger Lösung. Bei Anwesenheit von Cl^- oder Br^- , das aus KCl , KBr , CaCl_2 oder MgCl_2 stammte, erscheint statt der violetten Fluoreszenz des Tl^+ in reiner Lösung, eine wesentlich intensivere blaue bzw. grünblaue Fluoreszenz, die von den gebildeten $(\text{TlCl}_3)^{--}$ -Komplexionen herrührt. An den Halogenkomplexen des Pb^{++} und Sn^{++} , die in reiner Lösung nicht fluoreszieren, wird unter analogen Bedingungen eine hellgrüne Fluoreszenz ausgelöst. Beim Pb beobachtet man selbst bei starker Veränderung der Cl^- -Konzentration stets dieselbe Fluoreszenzbande. Es ist aber nicht zu

entscheiden, ob immer der gleiche Komplex $(\text{PbCl}_4)''$ in verschiedener Zahl oder eine Skala von Komplexen vom $(\text{PbCl})'$ bis zum $(\text{PbCl}_4)''$ vorliegt.

HÜNIGER und RUDOLPH (1940) gelang es durch Zusatz geringer Mengen von Halogeniden des zweiwertigen Zinn zu den Alkalihalogeniden lumineszierende Verbindungen herzustellen. Der Verlauf der spektralen Erregungsverteilung ist für alle diese Stoffe ähnlich, und das Absorptionsspektrum setzt sich aus dem der einkristallinen Grundsubstanz und dem der geringe Zinnmengen enthaltenden, an Alkalihalogenid gesättigten Lösung zusammen. In solchen

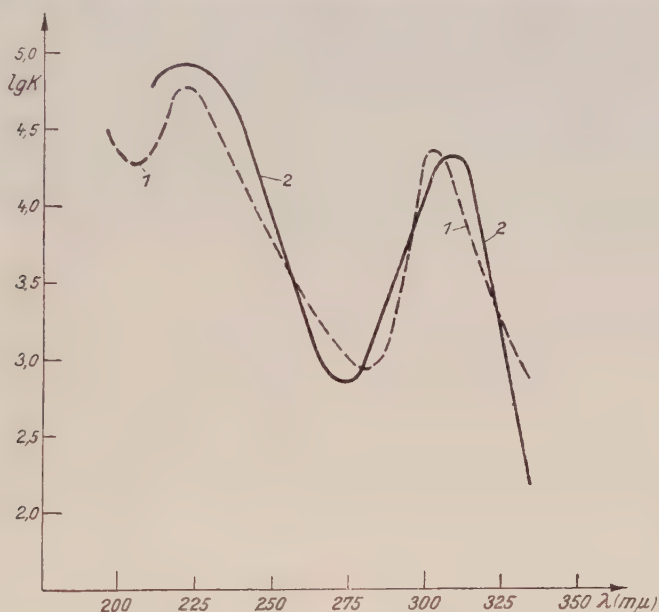
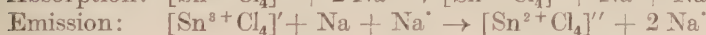


Abb. 14: 1 — — — Kristallphosphor KBrPb
2 — — — Bleikomplex in KBr — PbBr₂-Lösung (nach Fromherz).

Lösungen ist das Zinn als komplexes Ion enthalten. Aus diesem Resultat ergibt sich die Folgerung, daß der Bau der Leuchtzentren im Kristall dem der Komplexverbindungen in Lösung ähnlich sein muß.

HÜNIGER gibt folgende Gleichungen für den Leuchtvorgang an:

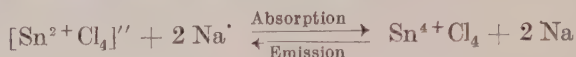


Der Absorptionsvorgang besteht demnach in dem Übergang eines Elektrons vom Komplexion $[\text{SnCl}_4]'$ zu einem der außerhalb des komplexen Anions stehenden Natriumionen.

Eine derartige Darstellung würde der von SCHENCK für den Leuchtvorgang in den Sulfidphosphoren ausgesprochenen Ansicht ähneln.

Während bei SCHENCK die in Reaktion tretenden Komplexe bekannten Verbindungen entsprechen, nimmt HÜNIGER im $[\text{Sn}^{3+}\text{Cl}_4]'$ für das Sn eine anomale Wertigkeit an. Chemisch wahrscheinlicher und der SCHENCKschen

Darstellungsweise des Leuchtvorganges entsprechend, wäre folgendes Gleichungssystem, das an Stelle des dreiwertigen über das vierwertige Sn verläuft:



Diese Leuchtzentren sind also den Komplexen sehr ähnlich, die aus einem Schwermetall als Zentralion und mehreren in innerer Sphäre gebundenen Halogenionen aufgebaut sind. Die Frage der Unterbringung dieser Komplexionen im Grundgitter hat durch die Arbeiten von KONSTANTINOWA-SCHLESINGER eine gewisse Klärung erfahren.

RUDOLPH (1939) führte diese Untersuchungen mit verfeinerten Meßmethoden fort. Er fand, daß die Übereinstimmung der Absorptionskurven um so besser wird, je mehr die Konzentration des in Lösung befindlichen Alkalihalogenids diejenigen des Schwermetallhalogenids übertrifft. Das bedeutet aber nichts anderes als die massenwirkungsmäßige Stabilisierung der Komplexe mit hoher Koordinationszahl in der Lösung und somit eine Annäherung an die Konzentrationsverhältnisse des Aktivators im Kristall.

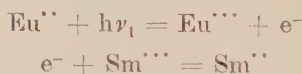
7. Über das Strahlungszentrum bei zweifacher Aktivierung durch Seltene Erden

Die Arbeiten von BRAUER (1946), URBACH (1946) und ANTONOW-ROMANOWSKI (1946) über die gegenseitige Beeinflussung mehrerer Aktivatoren haben für eine Beschreibung des chemischen Zustandes des Aktivators dadurch große Bedeutung, daß z. B. im SrSEu, Sm die beiden Seltenen Erden Ionencharakter haben und für den Phosphoreszenzvorgang einfache chemische Gleichungen maßgebend sind.

Im Grundzustand:



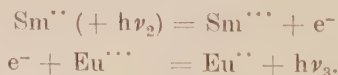
Bei der Erregung:



Im erregten Zustand:



Beim Nachleuchten:



Im SrSEu, Sm -Phosphor wird durch die Anregung ein Elektron vom Eu abgespalten und im erregten Zustand am Sm gebunden. Das Eu übernimmt also die Funktion des Hauptaktivators, während das Sm den Hilfs- oder Koaktivator bildet.

Bei den Seltenen Erden sind die für alle optischen Vorgänge maßgebenden Elektronen gegen äußere Einflüsse durch die besondere Anordnung ihrer Elektronenbahnen isoliert.

Hinsichtlich der chemischen Symbole sei an dieser Stelle ganz allgemeingültig bemerkt, daß man in einem Luminophor nicht der Formel entsprechende, isolierte Ionen vorliegen hat, sondern daß sich die ganze Umgebung des Gitters an der Umsetzung mitbeteiligt, denn die Umladung irgendeines Gitterbestandteiles stört auch die Gleichgewichtslage der Nachbarn.

8. Beeinflussung der Lumineszenzzentren durch Kristallwasser

Bei der Anregung mit Ultraviolett zeigen viele wasserhaltige, farblose Salze eine leuchtend blaue Lumineszenz, die nicht nur bei wasserlöslichen Verbindungen, sondern z. B. auch bei der Kieselsäure auftritt.

Das Wasser kann jedoch im Kristallgitter mehr oder weniger stark gebunden sein. Als „komplex gebunden“ werden nur die Wassermoleküle bezeichnet, die eindeutig einem bestimmten Ion, in dessen Nachbarschaft sie liegen, zugeordnet werden können.

Bei Untersuchungen an LiF fand EWELS (1930), daß die Intensität des emittierten blauen Lichtes dann zwei Maxima zeigt, wenn die analytische Zusammensetzung des Salzes dem $\text{LiF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Durch eine derartige Wasseraufnahme kann die Kristallstruktur des betreffenden Salzes geändert werden. Es ist aber auch denkbar, daß im Kristall bereits vorhandene Fremdstoffe durch die Änderung der Kristallstruktur und die damit verbundenen veränderte Koordinierung der Gitterbestandteile Aktivatoreigenschaften erlangen, so daß der Einbau von Wasser nur sekundäre Bedeutung hat, und das Wasser nicht direkt als Aktivator wirkt.

In diesem Zusammenhang sei auf eine Möglichkeit zur Deutung der Lumineszenz der von WIEDEMANN (1895) aus wäßriger Lösung gewonnenen Lumino-phore (Sulfate, Karbonate und Nitrate zahlreicher Metalle, vor allem der Alkalien und der Erdalkalien) hingewiesen, die ja größtenteils kristallwasserhaltige Salze bilden.

9. Zur Beeinflussung durch Nahkräfte.

(Die Arbeiten von REICHARDT und BONHOEFFER über Nahkräfte in Flüssigkeiten.)

Am Schluß dieses Kapitels sei noch auf die Untersuchungen von REICHARDT und BONHOEFFER (1932) über Wechselwirkung zwischen Flüssigkeiten und gelöstem Quecksilber hingewiesen, da diese für den Zustand des Aktivators insofern besondere Bedeutung besitzen, als sie die Beeinflussung des in geringer Konzentration vorliegenden Metalls durch die Umgebung zeigen.

Die erwähnten Autoren stellten fest, daß beim Lösen von Quecksilber in Wasser, Methanol oder Hexan in der Nähe der Quecksilberlinie 2537 \AA zwei Absorptionstreifen auftreten, die auf eine Aufspaltung dieser Linie im elektrischen Feld der Lösungsmittelmoleküle zurückzuführen sind. Auch WEBLUS (1949) konnte diese Erscheinung an in Wasser gelöstem Quecksilber beobachten. Er kommt ebenfalls zu dem Schluß, daß die Aufspaltung durch einen Ordnungszustand der Flüssigkeitsmoleküle verursacht wird.

Mit Temperaturabnahme und damit verbundener Dichtezunahme nimmt die Aufspaltung zu und erreicht einen Grenzwert.

Der Ordnungszustand kann einmal durch eine allgemeine Ausrichtung der Flüssigkeitsmoleküle in der Umgebung des Quecksilberatoms bedingt sein, deren gegenseitige Beeinflussung in einer Nahordnung besteht, die durch die geometrische Gestalt und durch die elektrostatische Wechselwirkung polarer Moleküle verursacht wird. Zum anderen kann auch eine selbständige Komplexverbindung vorliegen, in der das Quecksilber von einer bestimmten Anzahl von Flüssigkeitsmolekülen umgeben ist, deren Anordnung durch das Quecksilberatom bedingt wird.

Beide Modelle erlauben den thermischen Verlauf der Aufspaltung durch Desorientierung qualitativ zu erklären: Bei der Nahordnung treten in orientierten Flüssigkeiten — wie im Festkörper — Desorientierungsumwandlungen auf, wenn die thermische Energie die der Bindungsenergie übersteigt. Die Umwandlung Orientierung \rightarrow Desorientierung vollzieht sich bei einer bestimmten Umwandlungstemperatur. Im zweiten Fall ergibt der Zerfall der Komplexe durch eine Temperaturerhöhung den Zusammenbruch der Ordnung.

Es lassen sich hieraus interessante Analogien zum Aktivatoreinbau und auch zum Verlöschen der Lumineszenz beim Erhitzen lumineszierender Verbindungen herstellen.

III. Der kolloidale Zustand des Aktivators

1. Die Lehre von den Pyrosolen und ihre Anwendung auf das Verhalten der Aktivators im Kristallphosphor

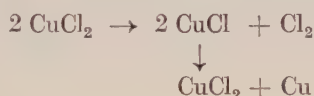
Die wichtigste Darstellungsmethode für Luminophore ist die Durchführung eines chemischen Prozesses bei hohen Temperaturen. Daraus ergab sich die Vorstellung von der wesentlichen Rolle des dispersen Zustandes unter diesen Bedingungen.

So kann Silber im Glas in Ionenform gelöst oder als Kolloid vorhanden sein; in beiden Fällen fluoresziert es nicht. Durch eine bestimmte Behandlung, nämlich durch Einwirkung von Wasserstoff bei 100°, entstehen in solchen Gläsern metastabile, „atomare“ Silberteilchen, und es wird bei Einwirkung von UV eine Strahlung ausgesandt.

Kupfergläser zeigen eine blaue Färbung, wenn sie das Kupfer in Ionenform enthalten; grobdisperse Kolloidteilchen verleihen ihm dagegen eine rote Färbung. Beim Tempern des Glases in einer H₂-Atmosphäre kann man jedoch das Kupfer in einem ganz bestimmten Verteilungsgrad erhalten, auf dem die Fluoreszenz eines solchen Glases beruht.

Da der weitere Gegenstand unserer Betrachtungen die dispersen Gebilde in Luminophoren sein werden, ist es nötig, kurz auf dieses Teilgebiet der Kolloidchemie einzugehen. Unter Pyrosolen versteht man erstarrte Salzschmelzen, die kolloidal gelöstes Metall enthalten; sie wurden von LORENZ und EITEL (1926) eingehend untersucht. Zu diesem Gebiet gehören die Metallnebelbildung in den Schmelzen, die Löslichkeit der Metalle in diesen und die eventuelle Bildung von niedrigeren Wertigkeitsstufen; ein Komplex von Erscheinungen, die den geschmolzenen Salzen bei Gegenwart von Metallen eigentümlich sind.

Die Lehre von den Pyrosolen ist bisher nur in einer Arbeit, nämlich der von TSCHEREPNJOW (1951), auf die Strahlungszentren in Luminophoren angewandt worden. In diesem Zusammenhang sei aber noch auf das Ergebnis hingewiesen, daß LORENZ und FAUSTI (1904) bei der Untersuchung des Pb-Nebels in einer KCl-PbCl₂-Schmelze erhielten: Beim Erhitzen einer PbCl₂-Schmelze mit Pb als Bodenkörper entstehen Pb-Nebel, die aber beim Zusatz von KCl regelmäßig unterbleiben. Die Nebelbildung hört bei einer Zusammensetzung der Schmelze von 2 Mol PbCl₂ auf 1 Mol KCl völlig auf. Diese Zusammensetzung entspricht aber dem Komplex K[Pb₂Cl₅]. Es scheinen demnach dieselben Nebenvalenzen, die zur Bildung des Komplexes führen, sich auch bei der Bildung des Pyrosols zu betätigen. Man kann sich also für die Pyrosole ein analoges Anlagerungsschema von Pb an PbCl₂ vorstellen, entsprechend der Formel (Pb)_n · PbCl₂. Der gleiche Formeltyp wird von TSCHEREPNJOW beim thermischen Zerfall des CuCl₂ in einem Luminophor gefunden. Chloridschmelzen machen in dem System ZnS—CuCl₂ mit ihrer chlorierenden Wirkung das Ausfallen des grobdispersen Cu rückgängig oder verhindern seine Freisetzung. Beim CuCl₂ ist der Zerfall unter Bildung einer niedrigeren Wertigkeitsstufe unter Abspaltung von Chlor bekannt und es sind folgende Prozesse möglich:



Es werden also in beiden Fällen schließlich Komplexe der allgemeinen Formel (Me)_n · Me^{II}Cl₂ gebildet und es sei an dieser Stelle nochmals auf die Arbeit von BUBE hingewiesen, in der die Bildung des Komplexes CuCl · Cu ebenfalls wahrscheinlich gemacht wurde.

Interessant sind auch die Untersuchungen von TSCHEREPNJOW und DOBROJUBSKAJA (1949) an einer Reihe von ZnS-Luminophoren, die unter Verwendung verschiedener Flußmittel und mit unterschiedlichem Cu-Aktivatorgehalt hergestellt wurden. Im Falle geringer Cu-Konzentrationen (10⁻⁵ Gewichtsprozent) war das Leuchten grün und zeigte ein Nachleuchten; bei höherer Konzentration (10⁻⁴ Gewichtsprozent) war es blau und ohne Nachleuchten; bei Zusatz von Chloriden wurde nur das grüne Leuchten beobachtet. Die Erklärung dieser Erscheinung wurde unter Anwendung der Hypothese von der Existenz disperser Aktivatorsteilchen versucht. Der Umschlagpunkt vom grünen zum blauen Leuchten war ziemlich scharf ausgeprägt, so daß angenommen werden konnte, daß hier das Cu aus dem feindispersen (quasiatomaren) in den grobdispersen Zustand übergeht. Dadurch verschwindet die grüne Lumineszenz des Cu, während die Bedingungen für das blaue Eigenleuchten des dispersen Zn bestehen bleiben. In einer späteren Untersuchung (1951) wurde von beiden Forschern die Bildung der dispersen Aktivatorsteilchen genauer verfolgt. Kupfersalzlösungen, die dem System zugesetzt wurden, lieferten durch Reaktion im festen Zustand CuS, das bei weiterer Erhöhung der Temperatur in Cu₂S zerfiel. Das Vorhandensein von Cu₂S war an dem orangefarbigem Leuchten des bei 600° geglühten Gemisches zu erkennen. Bei Steigerung der Glühtemperatur entstehen durch Zerfall des Cu₂S disperse, lumineszierende Cu-Teilchen. Bei anhaltendem Erhitzen und erhöhter Konzen-

tration des Aktivators erfolgt eine Koagulation der feindispersen Cu-Teilchen, und es erscheint das blaue Leuchten des Zn. Bei weiterer Erhöhung des Cu-Gehaltes tritt erneute Peptisation (Wiederauflösung) ein. In der folgenden Tab. IX sind diese Erscheinungen nochmals zusammengefaßt.

Tabelle IX	
2 CuS	
↓	> 200°
Cu ₂ S + S	Orangefarbige Fluoreszenz des Cu ₂ S.
↓	> 600°
2 Cu + S	Grüne Fluoreszenz des dispersen Cu.
↓	Koagulation durch längeres Erhitzen.
(Cu) _n	Blaue Fluoreszenz des dispersen Zn.
↓	Peptisation
Cu	Grüne Fluoreszenz des dispersen Cu.

Zusammenfassend kann man sagen, daß während des thermischen Stadiums der Herstellung der Luminophore die Komponenten, die sich zur Bildung des dispersen Zustandes verbinden, in mannigfache Wechselwirkung miteinander treten. Bei Abkühlung des Systems fixieren sie sich in Form komplizierter Strukturen, ebenso wie bei der Bildung fester Lösungen und Legierungen. Es entstehen Strahlungszentren als komplizierte Gebilde im Kristallgitter der Grundsubstanz.

IV. Der Aktivator, ein Einzelatom?

1. Der Versuch BUNDELS zur Widerlegung der Auffassung von der komplexen Natur des Aktivatorzentrums

Bei kolloidchemischer Betrachtungsweise scheint eine Beeinflussung bzw. Veränderung der Nachbarschaft durch Komplexbildung zwischen dem Aktivator und der Verbindung, aus der dieser durch thermische Reaktion entstand (z. B. $(\text{Me})_n \cdot \text{Me}^{\text{II}} \text{Cl}_2$) in einigen Fällen nicht ausgeschlossen.

Diese Anschauung steht aber im Gegensatz zu der von BUNDEL (1951) vertretenen, da bei ihm der Aktivator nur als Einzelatom im Kristallgitter existiert. Noch stärker muß aber BUNDEL zur KRÖGERSchen Anschauung vom komplexen Aufbau des Strahlungszentrums im Widerspruch stehen. Eine Stütze für seine Hypothese findet BUNDEL vor allem in der Tatsache, daß von verschiedenen Forschern die von KRÖGER dargestellten Phosphore auch ohne Anwesenheit von Koaktivatoren hergestellt werden konnten.

COUSTAL und PREVET (1929) stellten durch direkte Vereinigung von pulverförmigem Zn und S einen ZnS-Phosphor her. Gewöhnlich wird dabei ein ZnSCu-Phosphor erhalten, infolge der Anwesenheit von Cu-Spuren im Zn. ROTHSCHILD (1946) beschreibt die Herstellung eines ZnSZn-Phosphors durch Reduktion von ZnSO_4 mit Wasserstoff.

Im Auffinden von nichtmetallischen Aktivatoren (z. B. Si im AlN, Se und P im ZnS) sieht BUNDEL einen Beweis dafür, daß nicht in allen Fällen eine Komplexbildung mit einem Metall zur Aktivierung nötig ist.

Die an anderer Stelle beschriebenen Diffusionsversuche von TIEDE sind für BUNDEL ebenfalls für die Tatsache beweisend, daß nur Atome als Aktivatoren

im Wirtsgitter vorhanden sein können. Die hohe Diffusionsgeschwindigkeit bei den verhältnismäßig tiefen Temperaturen ist mit der Hypothese der Komplexbindung der Aktivatoratome in den Kristallphosphoren unvereinbar, da unter diesen Bedingungen nur die einfachen Atome oder Ionen des Metalls eine genügend hohe Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Eine nachträgliche Komplexbildung im Inneren der Kristalle schaltet BUNDEL mit dem Hinweis auf eine hierbei zu fordernde genaue Fixierung des Komplexes im Kristall aus. Es ist nämlich nach einer Arbeit von BUNDEL und RUSSANOWA (1949) möglich, das im ZnS überstöchiometrisch vorhandene, aktivierende Zn durch Erhitzen im Vakuum zu entfernen. Die Lumineszenzeigenschaften gehen hierbei verloren, sind aber durch erneutes Glühen bei normalem Druck wieder herstellbar. Auch überstöchiometrisches Cd konnte nach der gleichen Methode aus (Zn, Cd)S entfernt werden. Diese Versuche beweisen, daß die Aktivatoratome Zn oder Cd im stöchiometrischen Überschuß, im Gitter des Phosphors leichter beweglich sind und vollständig aus ihm entfernt werden können, wenn man für ihre ständige Abfuhr von der Kristalloberfläche sorgt. Dieses Verfahren ist aber nur bei Metallaktivatoren mit hohem Dampfdruck anwendbar. Ein Halophosphatluminophor, der von BUNDEL im Vakuum längere Zeit bei 900° geglüht wurde, gab seinen gesamten Gehalt an aktivierenden Sb ab, so daß dieses in den kalten Teilen der Apparatur chemisch-analytisch nachgewiesen werden konnte.

Die angeführten Tatsachen bestätigen also insofern die BUNDELSche Auffassung, als der angenommene komplexe Charakter der Lumineszenzzentren zumindest im Falle des ZnS, (Zn, Cd)S und der Sb-aktivierten Halophosphate nicht mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt. Die Annahme, daß die Aktivatoren überstöchiometrische Atome im Gitter der Grundsubstanz sind, steht in guter Übereinstimmung mit der Eigenschaft der Kristallphosphore und der Kinetik ihrer Bildung. So wird durch den atemaren Charakter der aktivierenden Substanz ihre große Diffusionsgeschwindigkeit in das Gitter des ZnS sehr gut erklärt.

Es war möglich, in das ZnS-Gitter nahezu 1% Cr einzubauen; TSCHEREPNJOW (1948) gelang es, ZnSSn-Phosphore herzustellen, die jedoch wegen der Anwesenheit geringer Fe-Mengen eine stark geschwächte Zn-Bande und eine äußerst schwache Fe-Bande zeigten. Weder der Cr- noch der Sn-aktivierte Phosphor wies gegenüber dem ZnSZn besondere Eigenschaften auf. Die Trägheit dieser beiden Elemente kann aber kaum im Sinne der Theorie der Komplexbildung gedeutet werden, da für Cr und Sn eine erhöhte Neigung zur Komplexbildung wohl bekannt ist.

V. Grundsätzliches über den Bau und den chemischen Zustand des Leuchtzentrums

Zusammenfassung

In den bisherigen Betrachtungen wurden die Auffassungen über den chemischen Zustand des Aktivators in folgende drei Gruppen eingeteilt:

1. Die Aktivatoratome bilden mit dem Grundgitter Komplexe,
2. die Aktivatoren werden kolloiddispers in das Grundgitter eingelagert,

3. die Aktivatoren dringen in das Grundgitter ein, ohne mit dessen Bestandteilen in Wechselwirkung zu treten.

Dieses Einteilungsprinzip kann aber verlassen werden, da nach neuerer Anschauung in allen Kristallphosphoren die Valenz und der Grad der Ionen- und Kovalenzbindung des Aktivators bzw. sein energetisches Verhalten durch die Zusammensetzung und Struktur des Wirtskristalls und auch durch den strukturell bedingten Sitz des Aktivators im Grundgitter stark beeinflusst wird.

Die kolloidchemischen Deutungsversuche haben mit dem komplexchemischen so viel Gemeinsames — es sei nur auf die übereinstimmenden Ergebnisse beim $\text{CuCl} \cdot \text{Cu}$ hingewiesen —, daß sie mit diesen zusammengefaßt werden können, obgleich zu ihrer Erklärung von unterschiedlichen theoretischen und experimentellen Tatsachen ausgegangen wurde.

Die bei der Untersuchung aktivierter Alkalihalogenide gewonnenen Ergebnisse sprechen auf jeden Fall dafür, daß die Übereinstimmung der Absorptionsspektren von Lösung und Kristall auf eine gleiche Koordination des Fremdmetailatoms hinweist, wenn man nicht sogar definierte chemische Komplexe annehmen darf.

BUNDEL kann mit der Annahme, daß der Aktivator als freibewegliches Einzelatom im Grundgitter eingebettet ist, das Eindiffundieren des Aktivatormetalls und seine Entfernung durch Erhitzen des Phosphors im Vakuum, recht befriedigend erklären. Wenn er auch deshalb den von KRÖGER zum Aufbau von Leuchtzentren geforderten gleichzeitigen Einbau von Koaktivatoren ablehnt, so setzt BUNDEL jedoch ein überstöchiometrisch eingebautes Atom nicht einem Strahlungszentrum gleich. Er spricht die Vermutung aus, daß der überstöchiometrisch eingebaute Aktivator auch in eine energetische Wechselwirkung mit dem ihm umgebenden Gitter tritt. Es besteht also gegenwärtig aller Grund zu der Annahme, daß das beim Glühprozeß gebildete Strahlungszentrum einen komplizierten Bau besitzt. Es wird neben der Aktivatorsubstanz auch noch von anderen Komponenten gebildet. Eine bestimmte Aktivatorsubstanz löst daher bei ihrem Einbau in verschiedene Wirtsgitter eine Lumineszenz von unterschiedlicher spektraler Verteilung und Intensität aus. Das Aktivatoratom wird beim Eintritt in verschiedene Grundsubstanzen jedesmal in eine andere Umgebung versetzt. Bei seiner Wechselwirkung mit den Bestandteilen des Grundgitters wird es zu ganz verschiedenen Komplexen zusammentreten können, deren Bildung von den Radien, Wertigkeiten und Koordinationszahlen des Aktivators und der Grundgitterbausteine abhängen.

Zum tieferen Eindringen und für endgültige Entscheidungen in den Fragen um den Bau der Strahlungszentren müßten in stärkerem Maße die Ergebnisse und die experimentellen Methoden der Koordinationslehre, der Kolloidchemie und der Verbindungen mit anormaler Wertigkeit herangezogen werden.

Literatur

- ANTONOW-ROMANOWSKI, W. W., Doklady Akad. Nauk SSSR, n. Ser. **54**, 775, 1946.
 BRAUER, P., Z. Naturforsch. **1**, 70, 1946; **2a**, 238, 1947.
 BRÜNINGHAUS, L., Ann. Chem. Phys. (8), **21**, 210, 1910.
 BUBE, R. H., J. chem. Phys. **19**, 985, 1951.
 BUNDEL, A. A., u. RUSSANOWA, A. I., Izvestija Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **13**, 173, 1949.
 BUNDEL, A. A., Izvestija Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **15**, 737, 1951.
 COUSTAL, R., u. PREVET, E., C. R. Acad. Sci., Paris, **188**, 703, 1929.
 EWLES, J., Nature, **125**, 706, 1930.
 FROMHERZ, H., Z. phys. Chem. (A) **153**, 321, 1929; Z. phys. Chem. (B) **3**, 1, 1929; Z. Elektrochem. **43**, 791, 1937.
 GORBATSCHewa, N. A., KONSTANTINOWA-SCHLESINGER, M. A., TRAPESNIKOWA, S. A., u. TEREMEZKAJA, J. G., Izvestija Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **15**, 730, 1951.
 HÜNIGER, M., u. RUDOLPH, J., Z. Phys. **117**, 81, 1940.
 KLATT, V., u. LENARD, P., Wied. Ann. **38**, 90, 1889.
 KLEMM, W., Z. angew. Chem. **63**, 396, 1951.
 KONSTANTINOWA-SCHLESINGER, M. A., Žurn. eksp. teor. Fiz. **21**, 252, 1951.
 KRÖGER, F. A., Physica **6**, 764, 1939.
 KRÖGER, F. A., Nature **159**, 706, 1947.
 KRÖGER, F. A., Some Aspects of the Luminescence of Solids. 1948.
 KRÖGER, F. A., HELLMIGMANN, J. E., u. SMITH, N. W., Physica **15**, 990, 1949.
 KRÖGER, F. A., u. DIKHOFF, J., Physica **16**, 297, 1950.
 LENARD, P., SCHMIDT, F., u. TOMASCHEK, R., Handb. der Experimentalphysik, Bd. 23, Tl. 1, 93, 1928.
 LORENZ, R., u. FAUSTI, G., Z. Elektrochem. **10**, 630, 1904.
 LORENZ, R., u. EITEL, W., Pyrosole, 1926.
 McKEAG, A. H., u. RANBY, P. W., J. electrochem. Soc. **96**, 85, 1949.
 PRINGSHEIM, P., u. VOGELS, H., Physica **7**, 225, 1940.
 REICHARDT, H., u. BONHOEFFER, K. F., Z. Phys. **67**, 780, 1931.
 RIEHL, N., Physikalische und technische Anwendung der Lumineszenz, 1941.
 ROTHSCHILD, S., Trans. Faraday Soc. **42**, 653, 1946.
 RUDOLPH, M., Diss., Berlin 1939.
 RUPP, H., Ann. Phys. (4) **78**, 505, 1928.
 SCHENCK, R., Naturw. **25**, 260, 1937.
 SCHLEEDE, A., Z. phys. Chem. (A) **106**, 37, 1923.
 SCHLEEDE, A., Z. Phys. **18**, 109, 1923.
 SCHLEEDE, A., Z. angew. Chem. **63**, 173, 1951.
 SCHULMANN, J. H., J. appl. Physics **17**, 902, 1946.
 TIEDE, E., u. TOMASCHEK, R., Z. Elektrochem. **29**, 303, 1923.
 TIEDE, E., u. SCHLEEDE, A., Z. Elektrochem. **29**, 305, 1923.
 TIEDE, E., u. WEISS, E., Ber. **65**, 364, 1932.
 TIEDE, E., u. VILLAIN, E., Ber. **73**, 274, 1940.
 TSCHEREPNJOW, A. A., Doklady Akad. Nauk SSSR, n. Ser. **62**, 767, 1948.
 TSCHEREPNJOW, A. A., u. DOBROLJUBSKAJA, T. S., Doklady Akad. Nauk SSSR, u. Ser. **66**, 621, 1949.
 TSCHEREPNJOW, A. A., Izvestija Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. **20**, 742, 1951.
 TSCHEREPNJOW, A. A., u. DOBROLJUBSKAJA, T. S., Žurn. eksper. teor. Fiz. **21**, 322, 1951.
 URBACH, F. D., J. opt. Soc. Am. **36**, 372, 1946.
 WEBLUS, B., Unveröffentlicht, Berlin 1949.
 WIEDEMANN, E., Ann. Phys. Chem. **56**, 201, 1895.

Berichtigung
zu
„Der gegenwärtige Stand der Theorie der Supraleitung
von W. L. GINSBURG“

Seite 108, 4. Zeile von oben $\frac{\pi^2 r^4 l j_0^2}{2 c^2}$ statt $\frac{\pi r^4 l j_0^2}{2 c^2}$.

Seite 108, 16. Zeile von oben $\zeta \frac{\pi^2 r^4 l j_0^2}{2 c^2}$ statt $\zeta \frac{\pi^2 r^4 j_0^2}{2 c^2}$.

Seite 114, 13. Zeile von oben N Elektronen statt N-Elektronen.

Seite 116, 6. Zeile von unten $\frac{\partial \frac{m}{e^2 n_s} j_s}{\partial t}$ statt $\frac{\partial \frac{m}{e^2 n_s}}{\partial t}$.

Seite 120, Fußnote, 5. Z. v. oben $\left(\frac{m}{m_{\text{eff}}}\right)^2$ statt $\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m}\right)^2$.

Seite 120, Fußnote, 12. Z. v. oben $1 + 4 \pi \chi$ statt $1 + 4 \pi x$.

Seite 130, 10. Zeile von unten $v =$ Geschwindigkeit statt v -Geschwindigkeit.

Seite 136, 2. Zeile von oben Nichterstarren statt Erstarren.

Seite 141, Fußnote, 3. Zeile von unten

$$\left(\frac{E - E_0}{\Delta p}\right)_{\min}; \Delta p \quad \text{statt} \quad \left(\frac{E - E}{\Delta p}\right)_{\min}; \Delta p.$$

Seite 141, 12. Zeile von oben keine statt eine.

Seite 142, 5. Zeile von oben und folgende Zeilen

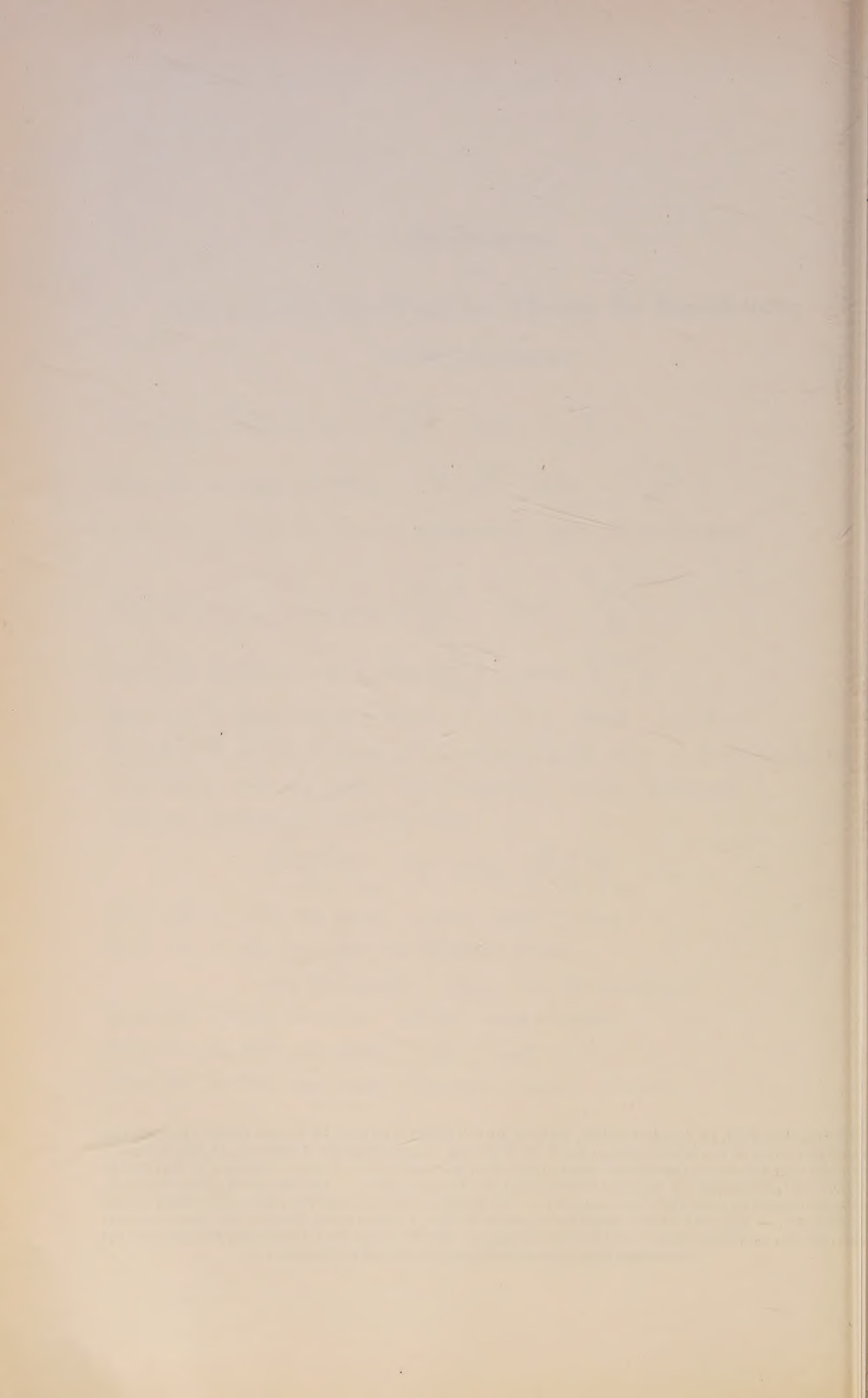
der Drehimpuls statt das Drehmoment

Seite 156, 1. Zeile von oben ω_s^2/ω^2 statt ω^2/ω^2 .

Seite 161, 18. Zeile von unten 132 statt 131.

Seite 162, 24. Zeile von oben Keesom statt Keeson.

Herausgeber: Prof. Dr. Friedr. Möglich, Prof. Dr. Rudolf Ritschl und Prof. Dr. Robert Rompe; Manuskripte sind zu richten an die Schriftleitung: Dr. K. W. Böer und Diplom-Physiker E. Niekisch, II. Physikalisches Institut der Humboldt-Universität Berlin, Berlin N 4, Hessische Str. 2. Verlag: Akademie-Verlag, GmbH, Berlin W 8, Mohrenstr. 39, Fernruf: 200386, Postscheckkonto: 35021. — Die Zeitschrift „Fortschritte der Physik“ erscheint monatlich; Bezugspreis 5.— DM je Heft. — Bestell- und Verlagsnummer dieses Heftes: 1027/1/6-7. — Satz und Druck: Druckhaus „Maxim Gorki“, Aitenburg, Bez. Leipzig, Carl-von-Ossietzky-Str. 30—31. — Veröffentlicht unter der Lizenznummer 1226 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik. Printed in Germany.



VORTRÄGE UND SCHRIFTEN

Schriftenreihe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Die Schriftenreihe wendet sich an die weiten Kreise derer, die an wissenschaftlichen Forschungsarbeiten Anteil nehmen, um sich über die neuesten Ergebnisse der Forschung zu unterrichten. — Bedeutende Fachgelehrte behandeln hier in allgemeinverständlichen Schriften von hohem wissenschaftlichem Niveau Themen, die jeden angehen.

Prof. Dr. HANS KIENLE

Die Maßstäbe des Kosmos

Heft 24 · 30 Seiten · 1948 · DM 1,50

Die Schrift ist nach Form und Inhalt leicht verständlich und auf einen großen Leserkreis eingestellt, dem die Formelsprache der Wissenschaft fernliegt. Der Kosmos wird in seinen räumlichen und zeitlichen Maßstäben dem menschlichen Vorstellungsvermögen nahegebracht. Es werden nicht nur klare Definitionen der astronomischen Maßstäbe gegeben, sondern auch durch lebendige, anschauliche Modelle und Vergleiche die räumlichen Abstände, die zeitliche Dauer und die Maße und Gewichtsverhältnisse im Universum unserem Erleben nahegebracht. So ist die Schrift ebenso für den Laien lesenswert wie für Fachleute, da sie ein wirkliches, plastisches Bild der Größenverhältnisse in unserem Kosmos vermittelt, und ihre Lektüre den Leser mit Bewundern und Ehrfurcht vor dem gestirnten Himmel erfüllt.

Prof. Dr. KARL-FRIEDRICH BONHOEFFER

Über physikalisch-chemische Modelle von Lebensvorgängen

Heft 29 · 20 Seiten · 1948 · DM 2,—

In einer möglichst allgemeinverständlichen Darstellung werden Modellvorstellungen für die allgemeinsten biologischen Vorgänge besprochen. Für die Vorgänge bei der Muskelkontraktion werden die röntgenographisch ermittelten Molekülmodelle des Myosinmoleküls nach Astbury diskutiert. Die Rolle der Fermente als Reaktionspartner von Zwischenreaktionen im Stoffwechsel wird an Hand des Warburgschen „Atmungsfermentmodells“ erläutert. Auf die Langenbeckschen Fermentmodelle wird kurz eingegangen. Das Problem der Reduplikation identischer Moleküle beim Wachstum wird einerseits im Zusammenhang mit den Vorstellungen von Friedrich-Freksa, andererseits mit den Versuchen von Schmalfuß und Langenbeck über Zuckerbildung in alkalischen Formaldehydlösungen diskutiert. Den Abschluß dieser Schrift bilden Modellvorstellungen, die man zum Verständnis der physiologischen Erregungsvorgänge entwickelt hat. Es wird gezeigt, weshalb das Modell der Zündschnur oder der Fortpflanzung einer Flamme in einem explosiblen Gemisch wirklich für das Verständnis der Nervenleitung einen Beitrag liefert und wie die vorzügliche Wiedergabe der meisten Erscheinungen der Irritabilität durch das sogenannte Lilliesche Modell zu verstehen ist.

Bestellungen an eine Buchhandlung oder den Verlag erbeten

A K A D E M I E - V E R L A G · B E R L I N W 8

E. J. ADIROWITSCH

Einige Fragen zur Theorie der Lumineszenz der Kristalle

(Übersetzung aus dem Russischen)

XII und 298 Seiten · 123 Abbildungen · 1953 · in Ganzleinen DM 19,—

Weit über den Rahmen des speziellen Titels hinaus gibt der Verfasser eine Monographie der Leuchterscheinungen in festen Körpern und zeigt, wie man daraus wichtige Rückschlüsse auf das Problem des Baues der festen Körper überhaupt ziehen kann. Der vorliegende Band ist ein gutes Beispiel für eine umfassende Darstellung eines engen Teilgebietes der Physik, bei der auch entscheidende Fragen größerer Bedeutung einer Lösung zugeführt werden.

Da eine eingehende Darstellung der Theorie der Lumineszenz bisher nicht vorliegt, kann diese Arbeit aus der Wawilowschen Schule auf um so größeres Interesse rechnen, als die Kristallphosphore mittlerweile auch technische Bedeutung gewonnen haben und die Physik des festen Körpers eine der „Wachstumsspitzen“ physikalischer Erkenntnis darstellt.

D. IWANENKO / A. SOKOLOW

Klassische Feldtheorie

(Übersetzung aus dem Russischen)

XII und 347 Seiten · 15 Abbildungen · 1953 · in Ganzleinen DM 19,—

Das Buch ist der klassischen (nichtquantentheoretischen) Feldtheorie gewidmet. Es verwendet jedoch mathematische Methoden, die die Quantentheorie entwickelt haben. Insbesondere wird gezeigt, wie man mit Hilfe der δ -Funktion eine Greensche Funktion definieren und mit diesen Methoden eine Reihe von Problemen der klassischen Elektrodynamik von zum Teil hervorragender praktischer Bedeutung lösen kann.

Es werden erörtert: die Probleme der Theorie des „Überlichtelektrons“ von Tscherenkow, die nichtlineare Elektrodynamik, die Feldmaße, die Theorie des λ -Prozesses und des Bifeldes, die Theorie des „leuchtenden“ Elektrons. Das letzte Kapitel umreißt die Probleme der klassischen Mesodynamik und der Gravitationstheorie.

Bestellungen an eine Buchhandlung oder den Verlag erbeten

A K A D E M I E · V E R L A G · B E R L I N W 8